

การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดสารประกอบดีลาฟอสไฟต์
 CaFeMO_3 ($M = \text{Ca, Mg}$) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง
SYNTHESIS THERMOELECTRIC MATERIAL CaFeMO_3 ($M = \text{Ca, Mg}$)
DELAFOSSITE COMPOUNDS BY SOLID STATE REACTION METHOD

นางสาวพัชกร เกตุแก้ว

นายพีรณ โตจันทร์

โครงการพิเศษแบบสอนหนึ่งของภาควิชาการศึกษาคณะศึกษาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

สาขาวิชาเคมีอนินทรีย์

คณะศึกษาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดสารประกอบดีลาฟอสไซต์

CuFeMO_2 ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

**SYNTHESIS THERMOELECTRIC MATERIAL CuFeMO_2 ($M = \text{Ca},$
 Mg) DELAFOSSITE COMPOUNDS BY SOLID STATE REACTION
METHOD**

นางสาวพิมพ์ร เทศแก้ว

นายพิริยะ โตอินทร์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

**SYNTHESIS THERMOELECTRIC MATERIAL CuFeMO_2
($M = \text{Ca, Mg}$) DELAFOSSITE COMPOUNDS BY SOLID STATE
REACTION METHOD**

**MISS PIMPORN THAETKAW
MR PIRIYA TOIN**

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE
IN APPLIED PHYSICS
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2013**

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดสารประกอบดีลาฟอสไซต์
 $CuFeMO_2$ ($M = Ca, Mg$) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง
 SYNTHESIS THERMOELECTRIC MATERIAL $CuFeMO_2$
 ($M = Ca, Mg$) DELAFOSSITE COMPOUNDS BY SOLID STATE
 REACTION METHOD




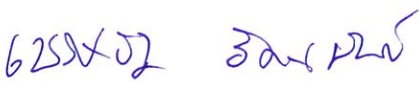
ชื่อนักศึกษา นางสาวพิมพ์ เทศแก้ว
 นายพิริยะ โตอินทร์

ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต

สาขาวิชา ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้
 โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิตสาขาวิชาฟิสิกส์
 ประยุกต์ ประจำปีการศึกษา 2556

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.ณัฐพร พรหมรส	
ดร.ประธาน บุรณศิริ	
อ.ภูมินทร์ จินดาจิธาวัฒน์	
ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดสารประกอบคัลฟาอสไซท์ CuFeMO_2 ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง
ชื่อนักศึกษา	นางสาวพิมพ์พร เทศแก้ว นายพิริยะ โดอินทร์
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2556
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้มีจุดประสงค์เพื่อสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดสารประกอบคัลฟาอสไซท์ CuFeO_2 เจือ Ca และ Mg ที่ 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.1 ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าสารประกอบที่ฟอร์มโครงสร้างเป็นคัลฟาอสไซท์คือ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ที่ $x=0.01$ และ 0.03 จึงนำสารประกอบนี้ไปศึกษาคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่าสารตัวอย่าง $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุด เท่ากับ 283.1 $\mu\text{V}/\text{K}$ ที่ $x = 0.03$ อุณหภูมิ 559.9 K สภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำสุด เท่ากับ 9.71×10^{-4} ohm m ที่ $x = 0.00$ อุณหภูมิ 761 K ค่า Power factor สูงสุด เท่ากับ 8.017×10^{-5} W/m K^2 ที่ $x = 0.00$ อุณหภูมิ 761 K และประสิทธิภาพการแปลงความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของวัสดุสูงสุดคือ $x = 0.00$ ที่อุณหภูมิ 761 K และสารตัวอย่าง $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุดเท่ากับ 281.9 $\mu\text{V}/\text{K}$ ที่ $x = 0.01$ อุณหภูมิ 659.8 K สภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดเท่ากับ 9.71×10^{-4} ohm m ที่ $x = 0.00$ อุณหภูมิ 761 K ค่า Power factor สูงสุดเท่ากับ 9.726×10^{-5} W/m K^2 ที่ $x = 0.01$ อุณหภูมิ 659.8 K และประสิทธิภาพการแปลงความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของวัสดุสูงสุดคือ $x = 0.01$ ที่อุณหภูมิ 761 K ดังนั้นสารตัวอย่างในงานวิจัยนี้ที่เหมาะสมจะนำไปศึกษาเพื่อสร้างอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกต่อไปคือ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.00$ และ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.01$

คำสำคัญ : เทอร์โมอิเล็กทริก; ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค; สภาพต้านทานไฟฟ้า; Power factor

Title	Synthesis Thermoelectric Material CuFeMO_2 ($M = \text{Ca, Mg}$) delafossite compounds by solid state reaction method
Students	Miss PimpornThaetkaw Mr.PiriyaToin
Degree	Bachelor of Science
Program	Physics
Academic Year	2013
Advisor	Dr. ChestaRattanapun

ABSTACT

This special project aims to synthesis CuFeO_2 Delafossite-compound-type thermoelectric materials doped with Ca and Mg 0.01, 0.03, 0.05 and 0.1 by solid state reaction method. The analysis of crystal structure by X-ray diffraction principle found that the compounds of structural delafossite is $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ and $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ at $x = 0.01$ and 0.03 This compound was brought to study the properties of thermoelectric found that for the sample $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$, Seebeck coefficient equals to $283.1 \mu\text{V/K}$ for $x = 0.03$ at 559.9 K temperature, resistivity minimum is $9.71 \times 10^{-4} \text{ ohm m}$ at temperature 761 K for $x = 0.00$, power factor equals to $8.017 \times 10^{-5} \text{ W/m K}^2$ at $x = 0.00$ temperature 761 K for effectiveness of converting heat into electrical energy of the material up to $x = 0.00$ at 761 K and for the sample $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ seebeck coefficient equals to $281.9 \mu\text{V/K}$ for $x = 0.01$ at 659.8 K temperature, resistivity minimum is $9.71 \times 10^{-4} \text{ ohm m}$ at temperature 761 K for $x = 0.00$, power factor equals to $9.726 \times 10^{-5} \text{ W/m K}^2$ at $x = 0.01$ temperature 659.8 K , and performance converting heat into electrical energy of the material is the maximum $x = 0.01$ at 761 K . There for the samples in this research that is appropriate for further study of building thermoelectric devices is $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ at $x = 0.00$ and $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ at $x = 0.01$.

Keywords: thermoelectric; Seebeck coefficient; Resistivity; Power factor

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำวิจัยฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงด้วยความกรุณาของ ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ ที่ได้ให้คำปรึกษาทางด้านหลักการและทฤษฎีต่างๆ ตลอดจนช่วยแก้ไขปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นในขณะทำงานวิจัยนี้อย่างใกล้ชิด ซึ่งผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์ และกราบขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบคุณนายเฉลิมพล รุจรดาวงศ์ และ นายวรรณะ โกศลวัฒน์ ที่ให้คำปรึกษาทางด้านการศึกษาและการค้นคว้าเพิ่มเติม

ขอขอบคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้องและเพื่อนๆ ที่คอยให้กำลังใจตลอดเวลา จนงานวิจัยฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณผู้ที่มีพระคุณให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือในทุกสิ่งทุกอย่างต่อผู้วิจัยและงานวิจัยฉบับนี้ ณ โอกาสนี้ผู้เขียนขออาราธนาคุณพระศรีรัตนตรัยและสิ่งศักดิ์สิทธิ์ทั้งหลาย คลบันดาลให้ทุกๆท่านที่กล่าวมาข้างต้นประสบความสำเร็จต่อหน้าที่การงานและความสุขในชีวิตต่อไป

พิมพ์ร เทศแก้ว

พิริยะ โตอินทร์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูป	VIII
สัญลักษณ์และคำย่อ	X
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนและระยะเวลาในการดำเนินงาน	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 นิยามเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric)	5
2.2 หลักการของเทอร์โมอิเล็กทริก	5
2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค(Seebeck Effect)	5
2.2.2 ปรากฏการณ์เพลทียเออร์ (Peltier effect)	6
2.3 ค่าFigure of meritในเทอร์โมอิเล็กทริก	8
2.4 สมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก	9
2.4.1 ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบค(Seebeck coefficient)	9

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.4.2 ความสัมพันธ์ของการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)	9
2.5 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric oxide materials)	9
2.6 วิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง(Solid-state reaction)	10
2.7 การประยุกต์ใช้งานเทอร์โมอิเล็กทริก	10
2.8 หลักการของเครื่อง X-ray Diffractometer	11
2.9 หลักการของเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน	13
2.10 หลักการของเครื่อง ZEM-3	14
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.1 สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	16
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	16
3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	17
3.2 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบ	20
3.3 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	21
3.4 เครื่องมือวัด	24
3.4.1 เครื่อง X-ray Diffractometer	24
3.4.2 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน	25
3.4.3 เครื่อง ZEM-3	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล	
4.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดย XRD	32
4.2 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร	40
4.3 ศึกษาคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก	42

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.3.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค	42
4.3.2 สภาพต้านทานไฟฟ้า	44
4.3.3 ค่า Power factor	45
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	
สรุปผลการทดลอง	48
เอกสารอ้างอิง	
ภาคผนวก	

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบ Ca	21
3.2 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบ Mg	21
4.1 แสดงค่าคงที่แลตทิซ (a,c) ของสารตัวอย่างที่เจือด้วย Ca	38
4.2 แสดงค่าคงที่แลตทิซ (a,c) ของสารตัวอย่างที่เจือด้วย Mg	39

สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า	5
2.2 ความร้อนที่ถูกดูดกลืนหรือลดลงของข้อต่อของ 2 วัสดุที่แตกต่างกัน	7
2.3 แสดงการไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้า	7
2.4 แสดงการไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้าโลหะ	8
2.5 เครื่อง X-ray Diffractometer(XRD)	11
2.6 หลักการของ Bragg Law	12
2.7 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analyzer : TGA)	13
2.8 เครื่อง ZEM-3	14
3.1 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	16
3.2 เครื่องบอลมิลล์	17
3.3 ตู้อบสาร(OVEN)	17
3.4 เตาเผาสาร (Furnance)	18
3.5 ครอบบดสาร	18
3.6 ชุดอัดเม็ดสารทรงกระบอก	19
3.7 ชุดอัดแท่งสารสี่เหลี่ยม	19
3.8 เครื่องอัดไฮดรอลิก	20
3.9 แสดงองค์ประกอบของเครื่อง X-ray Diffractometer	24
3.10 หลักการของแบรกก์	25
3.11 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analyzer : TGA)	26
3.12 แสดงองค์ประกอบเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน	26
3.13 แสดงองค์ประกอบเครื่อง ZEM-3	27
3.14 แสดงการวัดค่าความต่างศักย์และอุณหภูมิเฉลี่ย	28
3.15 แสดงแผนภาพวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	29

สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.16 แสดงแผนภาพวิเคราะห์หาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า	30
4.1 แสดงชิ้นงาน	31
4.2 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$	34
4.3 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$	34
4.4 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$	35
4.5 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_2$	35
4.6 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	36
4.7 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$	36
4.8 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	37
4.9 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$	37
4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (a) และ ปริมาณสารเจือ (Ca)	39
4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (c) และ ปริมาณสารเจือ (Ca)	39
4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (a) และ ปริมาณสารเจือ (Mg)	40
4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (c) และ ปริมาณสารเจือ (Mg)	40
4.14 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$	414.15 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลง น้ำหนักของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$
4.15 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$	
4.16 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 450-770 K	43
4.17 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K	43
4.18 สภาพต้านทานไฟฟ้า $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 450-770 K	44
4.19 สภาพต้านทานไฟฟ้า $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K	45
4.20 ค่า Power factor ของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 450-770 K	46
4.21 ค่า Power factor ของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K	47

คำย่อและสัญลักษณ์

คำย่อ	ความหมาย
a, c	ค่าคงที่ของแลตทิส
d	ระยะห่างระนาบของผลึก
S	สัมประสิทธิ์ของซีเบค (Seebeck coefficient)
σ	สภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity)
K	สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity)
V	ความต่างศักย์ไฟฟ้า
E	เวกเตอร์สนามไฟฟ้า
T	อุณหภูมิ
e	ประจุอิเล็กตรอน $1.66 \times 10^{-19} \text{C}$
n	ความหนาแน่นของพาหะ
μ	การเคลื่อนที่ของพาหะ
μ_0	ค่าคงที่การเคลื่อนที่พาหะ
E_μ	พลังงานที่ถูกกระตุ้นจากการที่พาหะเคลื่อนที่ (eV)
k_B	Boltzmann's constant = $1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
E_v	พลังงานวาเลนซ์ (eV)
E_F	พลังงานเฟอร์มี (eV)
E_G	แถบพลังงานสูงสุด (eV)
T_h	อุณหภูมิขณะทำงาน
T_m	อุณหภูมิที่วัสดุละลาย
TGA	เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analyzer)
Z	ความหนาหรือระยะทางที่แสงเคลื่อนที่ผ่าน
K	ค่าคงที่
αT_c	ค่าคงที่ของเทอร์โมคัปเปิล ($^{\circ}\text{C}$)
C_x, C_y	Calibrate Scale ในแนวแกน x, y ตามลำดับ

คำย่อและสัญลักษณ์(ต่อ)

คำย่อ	ความหมาย
h	ค่าคงที่ของพลังค์
hf	พลังงานโฟตอน (eV)
λ	ความยาวคลื่น
θ	มุมเลี้ยวเบน (Difference angle)
t	ระยะเวลาในการสลายตัว (Decay Time)
W_x	น้ำหนักของสารตัวอย่าง
W_s	น้ำหนักของสารตัวอย่างมาตรฐาน
R_x	อัตรานับของสารตัวอย่าง
R_s	อัตรานับของสารตัวอย่างมาตรฐาน
R	ความต้านทานจำเพาะทางไฟฟ้า
l	ความยาวของสารตัวอย่าง
A	พื้นที่หน้าตัดของสารตัวอย่าง
q	ประจุไฟฟ้า
J	ความหนาแน่นของกระแส
V_{ab}	Thermoelectromotive Force
α_{ab}, α	สัมประสิทธิ์ของซีเบค (Seebeck coefficient)
π_{ab}	สัมประสิทธิ์เพลเทีย
V_s	ความต่างศักย์
b	ความหนาแน่นของวัตถุ
P_o, I_o	พลังงานแสงที่สะท้อน (Radiant Power)
A	Absorbance
K	ค่าคงที่
Z	ความหนาหรือระยะทางที่แสงเคลื่อนที่ผ่าน
α_{abs}	สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง
d_{ASTM}	ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกจากตาราง ASTM

คำย่อและสัญลักษณ์(ต่อ)

คำย่อ	ความหมาย
d_{cal}	ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกที่ได้จากการคำนวณ
a_{ASTM}	ค่าระยะในแนวแกน a ของผลึกในตาราง ASTM
a_{cal}	ค่าระยะในแนวแกน a ของผลึกที่ได้จากการคำนวณ
c_{ASTM}	ค่าระยะในแนวแกน c ของผลึกในตาราง ASTM
c_{cal}	ค่าระยะในแนวแกน c ของผลึกที่ได้จากการคำนวณ
V	ปริมาณหนึ่งหน่วยเซลล์ของผลึก
t	ความหนาของสารตัวอย่าง
k	ค่าคงที่ของโบลล์มานด์
E_F	ระดับพลังงานของเฟอร์มิ
N_0	Effective density state
N_A	ความหนาแน่นของพาหะในแถบความนำ
ΔV	ความต่างของความต่างศักย์
ΔT	ความต่างของอุณหภูมิ
αT_c	ค่าคงที่ของเทอร์โมคัปเปิล ($^{\circ}C$)
G_x, G_y	Gain ขยายตามแนวแกน x , y ตามลำดับ
C_x, C_y	Calibrate Scale ในแนวแกน x , y ตามลำดับ

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ในปัจจุบันปัญหาสภาวะโลกร้อนที่เพิ่มขึ้นและความต้องการใช้พลังงานที่สูงขึ้นส่งผลกระทบต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมทั้งทางตรงและทางอ้อมเป็นเหตุให้ผู้คนเริ่มตระหนักและให้ความสำคัญต่อการใช้พลังงานในรูปแบบต่างๆ ในปัจจุบันทั่วโลกใช้พลังงานในรูปแบบเชื้อเพลิงฟอสซิล (หรือไฮโดรคาร์บอน) ได้แก่ น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหินมากที่สุด โดยที่แหล่งพลังงานเหล่านี้เป็นแหล่งพลังงานสิ้นเปลืองใช้แล้วหมดไปไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และเป็นต้นเหตุให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม สภาวะโลกร้อน การเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก พลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานที่สำคัญในการดำเนินกิจกรรมต่างๆ ในชีวิตประจำวันของมนุษย์ และการพัฒนาอุตสาหกรรมของประเทศ ซึ่งในปัจจุบันพลังงานไฟฟ้าในประเทศไทยเรียกว่าเข้าสู่สภาวะวิกฤติ ด้านพลังงาน มีความต้องการใช้ไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น อันเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากรมนุษย์ การขยายตัวทางด้านธุรกิจ และการขยายตัวเพิ่มขึ้นของอุตสาหกรรมอย่างมากและรวดเร็ว ดังนั้นจึงมีการมุ่งเน้นวิจัยและพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนอื่นที่สะอาด ปลอดภัย ตัวอย่างเช่น งานวิจัยด้านวัสดุพลังงาน (Energy material) เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) ซึ่งสามารถเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยอาศัยปรากฏการณ์โฟโตโวลตาอิก (Photovoltaic effect) หรืองานวิจัยด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric material) ซึ่งเป็นวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำที่สามารถผันพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า โดยอาศัยผลต่างของอุณหภูมิของปลายทั้งสองด้านของวัสดุ ปกติแล้วโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจะประดิษฐ์ขึ้นจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภท N-type หนึ่งขาและ P-type หนึ่งขาประกบกันโดยการต่ออนุกรมด้วยแผ่นตัวนำบางเป็นตัวยึดจากนั้นประกบด้านบนและด้านล่างด้วยแผ่นเซรามิกเพื่อเป็นตัวดูดซับหรือคายความร้อน ปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่เหมาะสมสำหรับประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกได้ถูกค้นคว้าวิจัยเพื่อหาวัสดุที่สามารถผันพลังงานได้ประสิทธิภาพสูง เตรียมง่าย ราคาถูก และเป็นวัสดุที่ไม่เป็นอันตราย โดยมีรายจ่ายวิจัยได้ว่าสารประกอบประเภทออกไซด์นั้น มีศักยภาพสูงมากสำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เตรียมง่าย ไม่เป็นพิษ ราคาถูก ทนทานต่ออุณหภูมิสูง โดยแหล่งความร้อนจะมาจากความร้อนที่ปล่อยทิ้ง (wasted heat) จากชีวิตประจำวัน จากภาคครัวเรือน หรือจากกระบวนการอุตสาหกรรมต่างๆ ในต่างประเทศการผลิตและพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ได้ทำมาเป็นเวลานาน สำหรับประเทศไทยเริ่มมีความสนใจมากขึ้นทั้งในด้านการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์และการศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มาประยุกต์ใช้งาน

จริง ตัวอย่างเช่น Yodovard และคณะ (2001) ได้ศึกษาถึงศักยภาพในการผลิตไฟฟ้าจากเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลโดยใช้ความร้อนเหลือทิ้งในเครื่องยนต์ดีเซลและแก๊ส [6]

สำหรับงานวิจัยนี้เป็นการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca และ Mg ผสมเข้ากันด้วยวิธี Solid State Reduction เพื่อเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยการวิจัยนี้ให้จะได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกโดยนำมาสร้างอุปกรณ์ผลิตพลังงานเพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทนได้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca และ Mg ที่ปริมาณสารเจือเท่ากับ 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.1
2. เพื่อศึกษาสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca และ Mg ที่ปริมาณสารเจือเท่ากับ 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.1

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ทำการสังเคราะห์สารประกอบ CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca และ Mg ที่ปริมาณสารเจือเท่ากับ 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.1
2. ตรวจสอบการตรวจสอบความบริสุทธิ์ของสาร โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)
3. การศึกษาสมบัติของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (สภาพต้านทานทางไฟฟ้าและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร) ด้วยเครื่อง ZEM-3
4. วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis)

1.4 ขั้นตอนและระยะเวลาในการดำเนินงาน

ขั้นตอนการวิจัย

ขั้นตอนที่ 1 เก็บรวบรวมข้อมูลเพื่อสร้างฐานข้อมูลวิจัยของการศึกษาคุณสมบัติของสารประกอบ CuFeO_2 Ca และ Mg

ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาหลักการคุณสมบัติรวมไปถึงกระบวนการการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ขั้นตอนที่ 3 สังเคราะห์สารวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสารประกอบ CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca และ Mg ที่ปริมาณสารเจือเท่ากับ 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.1

ขั้นตอนที่ 4 นำสารวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสารประกอบ CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca และ Mg ที่

สังเคราะห์ขึ้นไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD), ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก(สภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค)ด้วยเครื่อง ZEM-3 และวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis)

ขั้นตอนที่ 5 เปรียบเทียบคุณสมบัติความเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ

CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca และ Mg ที่ปริมาณสารเจือเท่ากับ 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.1

ขั้นตอนที่ 6 จัดทำรายงานผลการดำเนินงานโครงการวิจัย

วิธีการดำเนินงาน

การดำเนินงาน	ระยะเวลาการดำเนินงาน									
	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.
ขั้นตอนที่ 1	■	■								
ขั้นตอนที่ 2	■	■								
ขั้นตอนที่ 3		■	■	■	■					
ขั้นตอนที่ 4					■	■				
ขั้นตอนที่ 5							■	■		
ขั้นตอนที่ 6									■	■

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์และศึกษาคุณสมบัติของสารประกอบออกไซด์ของ CuFeO_2 ได้
2. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสารประกอบ CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca และ Mg ที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นไปตามคุณสมบัติสารประกอบเทอร์โมอิเล็กทริก
3. สามารถนำผลการศึกษาของโครงการวิจัยไปใช้เพื่อเป็นประโยชน์ในการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในอนาคต

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 นิยามเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric)

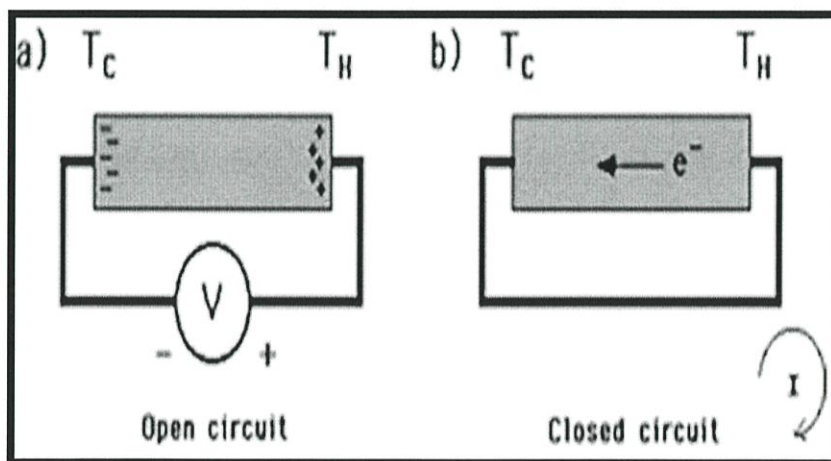
เทอร์โมอิเล็กทริกส์ คือ สมบัติเฉพาะของวัสดุที่สามารถผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า และสามารถผันไฟฟ้าเป็นความเย็น โดยอาศัยหลักการสั้นสะท้อนของโครงสร้างภายในของแข็งที่เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในเชิงควอนตัมฟิสิกส์ เรียกว่า โฟนอน (Phonon) เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิสูงก็จะถ่ายเทไปยังที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า นั่นคือมีอิเล็กตรอน (Electron) และ โฮล (Hole) เคลื่อนที่ ซึ่งจะได้ไฟฟ้าออกมา ซึ่งสามารถนำมาสร้างเครื่องกำเนิดไฟฟ้าและสร้างเครื่องทำความเย็นได้โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวจะอาศัยปรากฏการณ์ที่สำคัญคือ ซีเบค (Seebeck) และเพลเทียร์ (Peltier) [1]

2.2 หลักการของเทอร์โมอิเล็กทริกส์

จากที่กล่าวมาข้างต้นหลักการที่เกี่ยวข้องกับเทอร์โมอิเล็กทริกจะเกี่ยวกับปรากฏการณ์ที่สำคัญ 2 ปรากฏการณ์ คือ ซีเบค (Seebeck) และเพลเทียร์ (Peltier)

2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect)

คือ ปรากฏการณ์ที่เมื่อให้ความร้อนที่รอยต่อของตัวนำสองชนิดจะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรปิด



รูปที่ 2.1 แสดงความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า

จากรูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค [1] เป็นปรากฏการณ์ที่มีรากฐานอยู่ที่การผันความร้อนเป็นไฟฟ้าความสำคัญทางกายภาพของมันสามารถเห็นได้โดยการพิจารณาปรากฏการณ์ของการบังคับเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสม่ำเสมอให้ไหลไปตามตัวนำจำกัด ซึ่งในตอนเริ่มแรกตัวนำจะควบคุมการกระจายอย่างสม่ำเสมอของตัวพาหะประจุ แต่ภายใต้เกรเดียนต์อุณหภูมิหนึ่งพาหะอิสระต่างๆ ที่ปลายด้านร้อน (Hot end) จะมีพลังงานจลน์มากกว่าที่ปลายด้านเย็น (Cold end) และมีแนวโน้มที่จะแพร่ไปปลายด้านเย็น การเกิดขึ้นของประจุทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (Back electromotive force หรือ back e.m.f) ซึ่งตรงกันข้ามกับกาไหลของประจุ ความต่างศักย์วงจรเปิดเมื่อไม่มีกระแสไหลที่เกิดขึ้น เรียกว่า ความต่างศักย์ซีเบค (Seebeck voltage)

สำหรับสมการของ Seebeck effect ถ้าเขียนในรูปของความต่างศักย์และค่าความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ จะได้ว่า

$$s = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

ซึ่งสมการที่ (2.1) สามารถที่จะเขียนให้อยู่ในรูปของสนามไฟฟ้าและ gradient ของอุณหภูมิได้ว่า

$$E = S \Delta T \quad (2.2)$$

โดย V = ความต่างศักย์ไฟฟ้า, V
 E = เวกเตอร์สนามไฟฟ้า, V/m
 S = สัมประสิทธิ์ซีเบค, V/K
 T = อุณหภูมิ, K

2.2.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)

ในปี 1834 ยีน เพลทีเยอร์ ชาร์เลส อะธานเนส (Jean Charles Athanase Peltier) [1] นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส กล่าวว่า “เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลจะมีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของตัวนำความร้อนจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศการไหลของกระแสไฟฟ้า”

ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์เป็นปรากฏการณ์หนึ่งซึ่งคู่กันกับปรากฏการณ์ซีเบคและถูกนำมาใช้ประโยชน์ในระบบหล่อเย็นจากการผันความร้อนจากไฟฟ้า (Thermoelectric refrigeration)

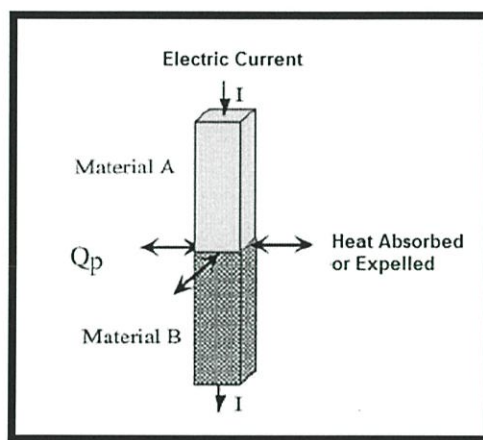
ในที่นี้ อัตราของการดูดซับความร้อนแบบกลับได้ (Rate of reversible heat absorption, Q) ซึ่งส่งมาพร้อมกับการผ่านกระแสไฟฟ้า (I) ผ่านรอยต่อ คือ

$$Q = \pi I \quad (2.3)$$

โดยที่ π คือ สัมประสิทธิ์ของเพลทีเยอร์ของรอยต่อ หาได้จาก

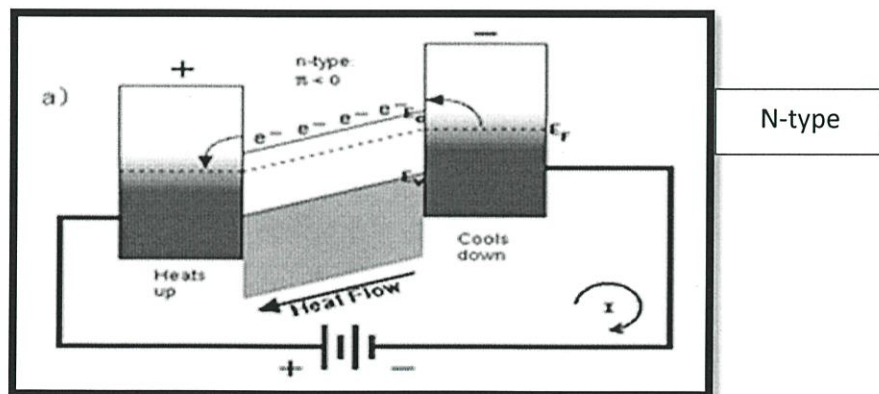
$$\pi = ST \quad (2.4)$$

$\pi < 0$; ค่าสัมประสิทธิ์ เพลทีเยอร์เป็นลบ (N-type)



รูปที่ 2.2 ความร้อนที่ถูกดูดกลืนหรือปลดปล่อยของข้อต่อของ 2 วัสดุที่แตกต่างกัน

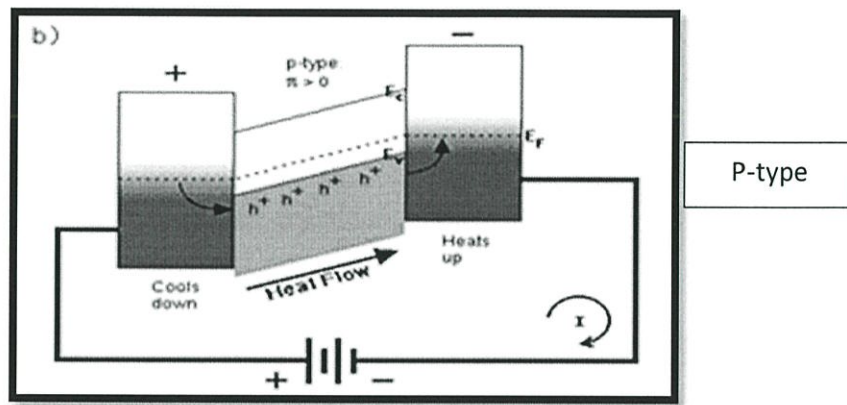
เมื่อกระแสอิเล็กตรอนของอะตอมพลังงานสูงเคลื่อนย้ายจากขั้วบวกมาขั้วลบ การไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้ามีทิศทางตรงกันข้าม ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้า

$\pi > 0$; ค่าสัมประสิทธิ์ เพลทีเยร์เป็นบวก (P-type)

หลุมพลังงานสูงเคลื่อนย้ายจากซ้ายมาขวาการไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้ามีทิศทางเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงการไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้าโลหะ

2.3 ค่า Figure of merit ในเทอร์โมอิเล็กทริก

ในการศึกษาเรื่องเทอร์โมอิเล็กทริกประสิทธิภาพของวัสดุ TE จะแสดงได้ด้วยค่า Z ที่เรียกว่า Figure of merit [12] ซึ่งนิยามของมันคือ

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{K} \tag{2.5}$$

- โดยที่ S คือ สัมประสิทธิ์ของซีเบค (Seebeck coefficient)
- σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity)
- K คือ สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity)

พิจารณาได้จากผลคูณของค่า Z กับค่าอุณหภูมิเฉลี่ย (T) ขณะทำงาน คือ ZT เรียกว่า “Dimensionless figure of merit” ซึ่งเราสามารถนำค่า ZT ระดับค่าต่าง ๆ มาประยุกต์ใช้ได้โดยในงานวิจัยจะมุ่งเน้นให้ได้วัสดุที่มีค่า ZT ที่สูง หรือมีประสิทธิภาพสูงซึ่งจะมีสมบัติอยู่ 3 ประการคือ

1. พลังงานความร้อนของวัสดุนั้นต้องถูกขนย้ายด้วยประจุไฟฟ้าให้มากที่สุด ซึ่งก็จะต้องมีค่าซีเบคที่สูงนั่นเอง
2. วัสดุนั้นต้องมีแรงต้านไฟฟ้าที่ต่ำ ซึ่งก็คือเป็นสื่อไฟฟ้าที่ดี มิเช่นนั้นพลังงานกระแสไฟฟ้าก็จะสูญเสียและเปลี่ยนกลับเป็นความร้อน

3. วัสดุนั้นต้องเป็นสื่อนำความร้อนที่ไม่ดี โดยเราจะเห็นว่าโฟนอนจะขนย้ายความร้อนสวนทางกับประจุไฟฟ้า ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพของวัสดุ TE ลดลง

2.4 สมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก

สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก จะประกอบด้วย สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity), สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity), ซึ่งเป็นตัวแปรสำคัญในค่า Figure of merit (Z) ซึ่งจะลงรายละเอียดต่อไป

2.4.1 ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบค(Seebeck coefficient)

สำหรับสมการของ Seebeck effect จากสมการที่ (2.1) ถ้าเขียนในรูปของความต่างศักย์และค่าความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.6)$$

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ไม่เท่ากับศูนย์จะเป็นวัสดุ thermoelectric และจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของวัสดุ นั้นๆ เช่น ในกรณีของสารกึ่งตัวนำ N-type จะมี seebeck coefficient เป็นลบ แต่ P-type จะมี seebeck coefficient เป็นบวก เป็นต้น

2.4.2 ความสัมพันธ์ของการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

การอธิบายในฟิสิกส์เชิงลึกจะเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของพาหะในวัสดุสารกึ่งตัวนำ ความสัมพันธ์ของการนำไฟฟ้า [4] ของวัสดุ TE สามารถเขียนได้จากสมการ

$$\sigma = en\mu \quad (2.7)$$

เมื่อ e = ประจุอิเล็กตรอน $1.66 \times 10^{-19} \text{C}$

n = ความหนาแน่นของพาหะ

μ = การเคลื่อนที่ของพาหะ

T = อุณหภูมิสัมพัทธ์ (°C)

2.5 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric oxide materials)

จากสมบัติของวัสดุโดยทั่วไปจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ที่แปรผกผันกับสภาพการนำความร้อน (k) หรืออาจกล่าวได้ว่าวัสดุที่ดีก็จะนำความร้อนได้ดีด้วย เช่น วัสดุในกลุ่มโลหะ แต่วัสดุจะต้องมีสมบัติที่เป็น TE ที่ดีจะต้องมีสภาพต้านทานไฟฟ้าและสภาพการนำความร้อนที่ต่ำพร้อมกัน จึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านให้ความสนใจที่จะศึกษาค้นคว้าหาวัสดุที่สามารถปรับค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสภาพการนำความร้อนให้มีค่าต่ำได้พร้อมกัน และพบว่าวัสดุที่แสดงสมบัติ TE ที่ดีนั้นเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่โลหะหนักเป็นส่วนประกอบ และยังสามารถให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (s) ที่ค่อนข้างสูง (มากกว่า $100 \mu\text{V/K}$) อีกด้วย วัสดุเหล่านี้ได้แก่ Bi_2Te_3 และ PbTe เป็นต้น แต่วัสดุสารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้จะแสดงสมบัติทาง TE ที่ดีที่สุด ณ อุณหภูมิห้องเท่านั้น (ค่า ZT ประมาณ 1.0) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประสิทธิภาพจะลดลง และถ้าอุณหภูมิสูงมากๆ วัสดุในกลุ่มนี้จะเกิดการสลายตัวเป็นสารพิษขึ้นได้ ดังนั้นจึงต้องมีการหาวัสดุชนิดใหม่เพื่อมาทดแทนการพัฒนาให้มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับวัสดุสารกึ่งตัวนำกลุ่มดังกล่าว และจากรายงานของ Teraski และคณะ ในปี ค.ศ.1999 [26] พบเป็นครั้งแรกว่าวัสดุสารประกอบออกไซด์ของโคบอลต์ คือ โซเดียมโคบอลไทต์ (NaCoO_2 ; NCO) ให้ค่า S สูงถึง $100 \mu\text{V/K}$ และมีค่า ZT ใกล้เคียง 1.0 ที่อุณหภูมิประมาณ 800 K หลังจากนั้นจึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มให้ความสนใจและศึกษาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์อย่างจริงจัง

2.6 วิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-state reaction)

วิธีการนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุด เนื่องจากเตรียมได้ง่าย โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้นที่อยู่สถานะของแข็งตามปริมาณที่ต้องการมาบดคลุกเคล้าจนเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งอาจใช้เครื่องเขย่าหรือเครื่องบด จากนั้นนำไปอบให้แห้ง แล้วเผาที่อุณหภูมิและเวลาตามที่ต้องการ แต่วิธีการนี้มีข้อเสียคือ ผลผลิตที่ได้มักมีความบริสุทธิ์ต่ำ ได้สารเนื้อหยาบ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และอาจมีสารประกอบรูปอื่นๆ เจือปนจากสารตั้งต้นหรือจากชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการบด เช่น อะลูมินา เป็นต้น สิ่งเจือปนจากสารตั้งต้นหรือจากชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการบด เช่น อะลูมินา เป็นต้น สิ่งเจือปนเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อสมบัติต่างๆของสารที่ต้องการเตรียม โดยเฉพาะสมบัติทางไฟฟ้า

การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่ผงที่สังเคราะห์ได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ ถ้าการลดขนาดนั้นใช้ลูกบด ก็ยังทำให้ผงที่ได้ถูกปนเปื้อนมากขึ้น นอกจากนั้นการบดย่อยลดขนาดที่จำเป็นเพื่อนำมาใช้ก็ทำให้ไม่สามารถควบคุมรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้อีกต่อไป [13]

2.7 การประยุกต์ใช้งานเทอร์โมอิเล็กทริก

เทอร์โมอิเล็กทริกได้ถูกนำมาใช้งานครั้งแรก ตั้งแต่ปี พ.ศ 2504 ในโครงการอวกาศของประเทศสหรัฐอเมริกา เพื่อจ่ายไฟฟ้าภายในยานอวกาศ ต่อจากนั้นมา อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกได้ถูกนำมาใช้งานกับเครื่องทำความเย็นขนาดเล็ก จนกระทั่งปัจจุบันผู้เขียนเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดตั้งแต่ความจุ 0.5 ลิตร จนถึง 110 ลิตร มีวางจำหน่ายตามท้องตลาด

ผู้เขียนเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับการพัฒนาต่อยอดโดยการประยุกต์ใช้แผงโซลาร์เซลล์เพื่อเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์เป็นไฟฟ้าป้อนให้กับระบบ

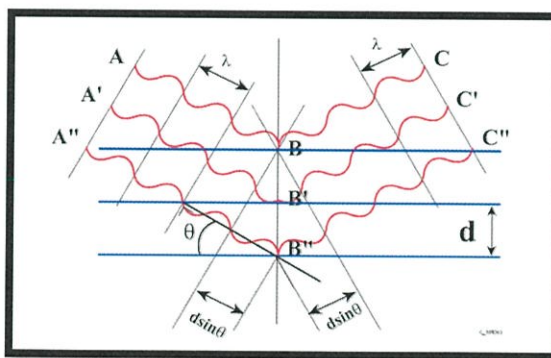
อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกถูกติดตั้งบนผนังด้านหนึ่งของตู้ โดยด้านเย็นของเทอร์โมอิเล็กทริกจะอยู่ภายในตู้ ส่วนด้านร้อนจะอยู่ด้านนอกของตู้ แผงโซลาร์เซลล์ถูกนำมาใช้ เพื่อจ่ายไฟฟ้าให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกทำงานในเวลากลางวัน ส่วนตอนกลางคืน เทอร์โมอิเล็กทริกจะใช้ไฟฟ้าจากแบตเตอรี่เทอร์โมอิเล็กทริกได้ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยข้อดีที่ว่า มีขนาดเล็ก น้ำหนักเบา ทำความเย็นอุณหภูมิได้ถูกต้อง คงที่ จึงได้มีการนำมาใช้งานในระบบระบายความร้อนของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ตัวอย่างเช่น การประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริก เพื่อระบายความร้อนจากซีพียูคอมพิวเตอร์ ดังรูป นอกจากนี้เทอร์โมอิเล็กทริกได้ถูกประยุกต์ใช้งานกับเครื่องปรับอากาศภายในห้องที่สามารถผลิตความเย็น และความร้อนได้ ภายในเครื่องเดียวกัน เพียงแค่สลับขั้วของแหล่งจ่ายไฟฟ้า [6]

2.8 หลักการของเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)



รูปที่ 2.5 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)

สำหรับการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [11] ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน สามารถวิเคราะห์วัฏภาค (Phase) โครงสร้างผลึกในสารตัวอย่างวัฏภาคองค์ประกอบเชิงปริมาณในสารตัวอย่าง และโครงสร้างของสารประกอบที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่างกัน เช่น ดิน ทราช โโลหะ อลูมิเนียม เหล็ก พลาสติก และอื่นๆ เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วยในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้ Pattern ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ Pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้างนอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาองค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆที่อยู่ในตัวอย่าง คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell, ความเครียดของตัวอย่าง, ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ยังสามารถทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบาง ได้อีกด้วยเครื่อง XRD เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ยิงผ่านชั้นผลึก ที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ของการทดสอบ



รูปที่ 2.6 หลักการของ Bragg's law

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.8)$$

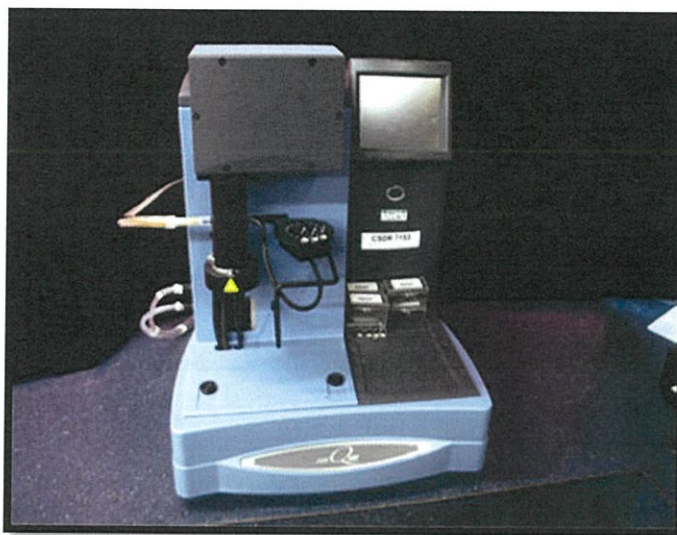
โดย d = ระยะระหว่างระนาบของผลึก

θ = มุมตกกระทบระหว่างรังสีเอกซ์และชั้นงาน

λ = ความยาวคลื่น รังสีเอกซ์

$n = 1, 2, 3, \dots$

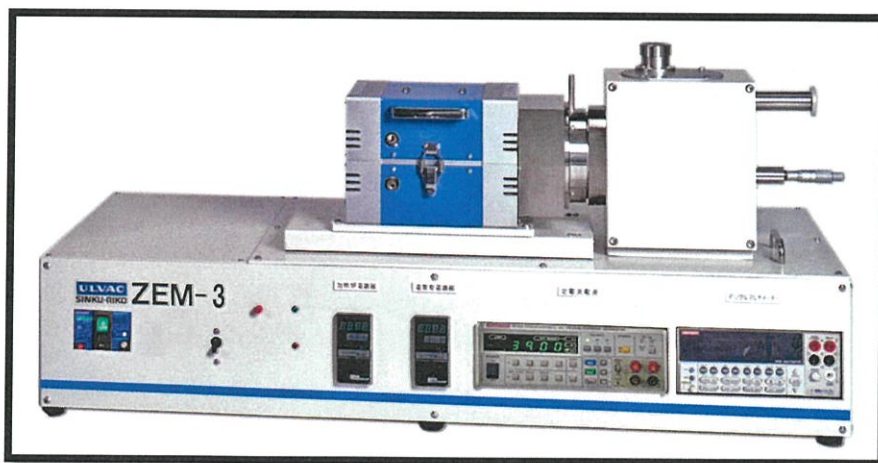
2.9 หลักการของเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analyzer : TGA)



รูปที่ 2.7 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analyzer : TGA)

สำหรับศึกษาสมบัติทางความร้อนของสารตัวอย่างเมื่อสารตัวอย่างได้รับความร้อนสูงและเกิดการสลายตัว วิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ เช่น การทดสอบวัสดุที่ใช้เป็นภาชนะใส่อาหาร วัสดุที่ใช้เป็นแหล่งแผ่นฟิล์มกรองแสง โดยปริมาณสารตัวอย่างที่ต้องใช้ประมาณ 10 – 20 มิลลิกรัม [9]

2.10 หลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measuring System)



รูปที่ 2.8 เครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measuring System)

คุณสมบัติของเครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measuring System) [10] สามารถใช้สำหรับการวัดทั้งค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าพร้อมกันทั้งสองค่าและเป็นเครื่องช่วยวัดระยะของปริซึมและทรงกระบอกของตัวอย่างได้ทั้ง 6 - 12 มิลลิเมตรสารตัวอย่างถูกยึดติดกับกลไกที่มีความสมดุลเป็นเอกลักษณ์ทำให้ทำการวัดซ้ำๆ ได้และยังสามารถพล็อตกราฟระหว่างกระแสกับแรงดันเพื่อนำไปสู่การตรวจสอบว่าอยู่ใกล้กับจุดตัวอย่างหรือไม่โดยที่ระบบการตรวจสอบโดยอัตโนมัติถูกยึดติดหัววัดตัวอย่างทั้งสองโดยใช้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ดีที่สุดเพื่อตรวจสอบความต้านทานของตัวอย่างโดยไม่มีผลต่อการถ่ายเทความร้อนและในการวัดจะถูกควบคุมโดยคอมพิวเตอร์เพื่อวัดโดยอัตโนมัติ ของความแตกต่างของอุณหภูมิที่กำหนดขึ้นและการกำจัดของแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่มากโดยที่ข้อมูลที่วัดได้จะถูกบันทึกในรูปแบบข้อความ

เครื่อง ZEM-3 เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าของสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) และวิเคราะห์หาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electric resistance) โดยหลักการทำงานคือนำปริซึมหรือทรงกระบอกตัวอย่างมาวางอยู่ในตำแหน่งแนวตั้งระหว่าง บล็อก ด้านบนและด้านล่างของเตาเผาความร้อนในขณะที่ทรงกระบอกตัวอย่างถูกทำให้ร้อนด้วยเครื่อง heating furnace แต่ด้านล่างจะมี Lower block จะให้อุณหภูมิต่ำกว่าด้านบนเพื่อให้เกิดผลต่างระหว่างอุณหภูมิภายในทรงกระบอกตัวอย่างการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคโดยจะใช้ thermocouples ในการวัดอุณหภูมิ ด้านบนและด้านล่างของชิ้นงานเป็นแสดงเป็น T_1 และ T_2 แนบด้านข้างของพื้นผิวตัวอย่าง ด้วยการวัดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างสายเดียวกันในเครื่องเตาเผาความร้อนและในการหาค่าความต้านทานทางไฟฟ้า หาโดยวิธีการวัดแบบ dc fourterminal ซึ่งจะแสดงที่ค่า I จะถูกนำมาใช้กับการวัดและตรวจสอบแรงดันไฟฟ้าที่ลดลงในสายวัดเดียวกัน

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

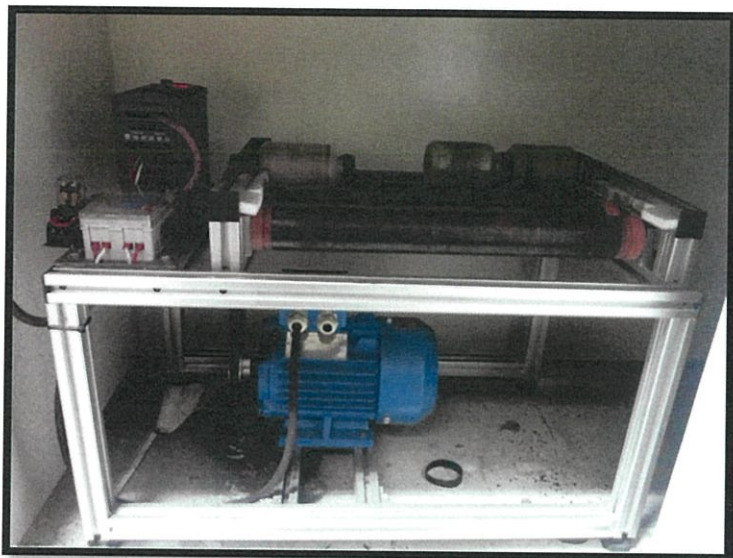
1. Cupric oxide ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97.26
2. Iron (III) oxide ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99%
3. Calcium oxide ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9%
4. Magnesium oxide ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99%



รูปที่ 3.1 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

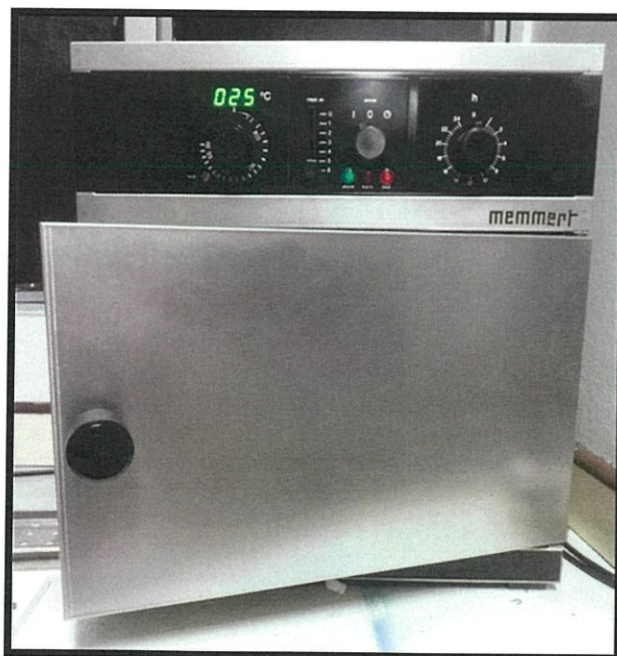
3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องบอลล์มิล



รูปที่ 3.2 เครื่องบอลล์มิล

- ตู้อบสาร (OVEN)



รูปที่ 3.3 ตู้อบสาร (OVEN)

- เตาเผาสาร (Furnace)



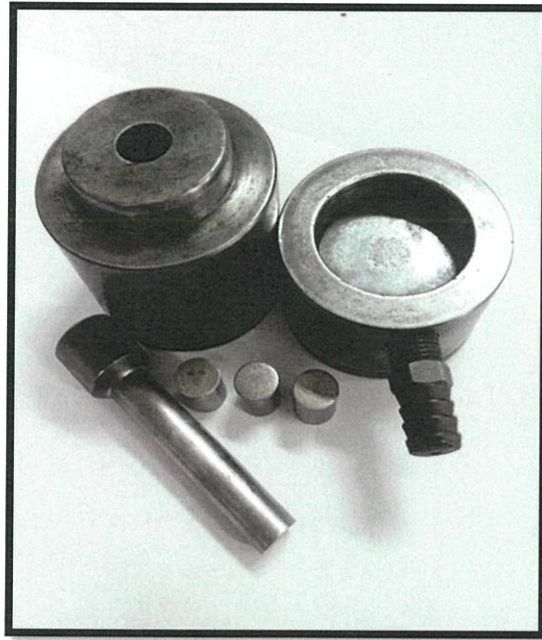
รูปที่ 3.4 เตาเผาสาร (Furnace)

- ครกบดสาร



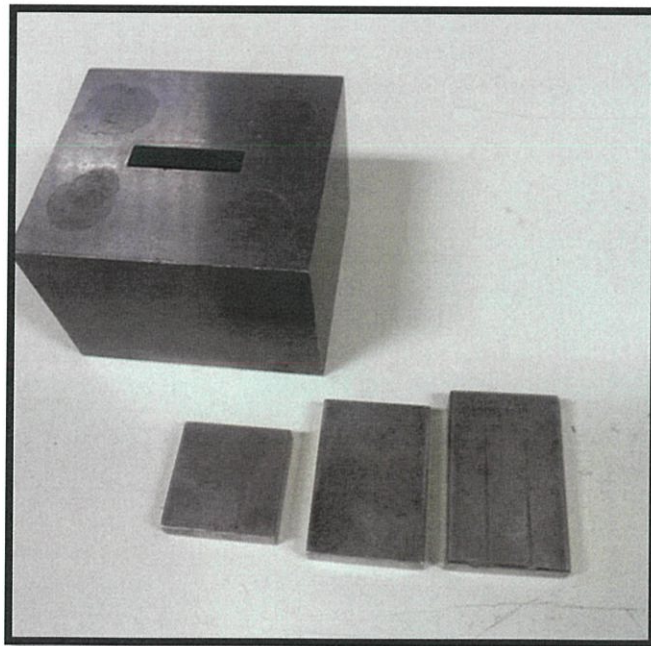
รูปที่ 3.5 ครกบดสาร

- ชุดอัดเม็ดสารทรงกระบอก



รูปที่ 3.6 ชุดอัดเม็ดสารทรงกระบอก

- ชุดอัดแท่งสารสี่เหลี่ยม



รูปที่ 3.7 ชุดอัดแท่งสารสี่เหลี่ยม

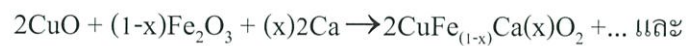
- เครื่องอัดไฮดรอลิก



รูปที่ 3.8 เครื่องอัดไฮดรอลิก

3.2 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบ

อัตราส่วนแสดงการเกิดปฏิกิริยา



การเตรียมสารเคมีตามอัตราส่วนโดยโมล ดังตาราง

ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca ในปริมาณสารตัวอย่าง

สูตร 10 กรัม

อัตราส่วนโดย โมลของ CuFe : Ca	ปริมาณของ CuO (g)	ปริมาณของ Fe_2O_3 (g)	ปริมาณของ Ca (g)
100 : 0	5.2543	5.2741	-
99 : 1	5.2595	5.2266	0.0371
97 : 3	5.2707	5.1848	0.0743
95 : 5	5.2817	5.0367	0.1862
90 : 10	5.3096	4.7967	0.3743

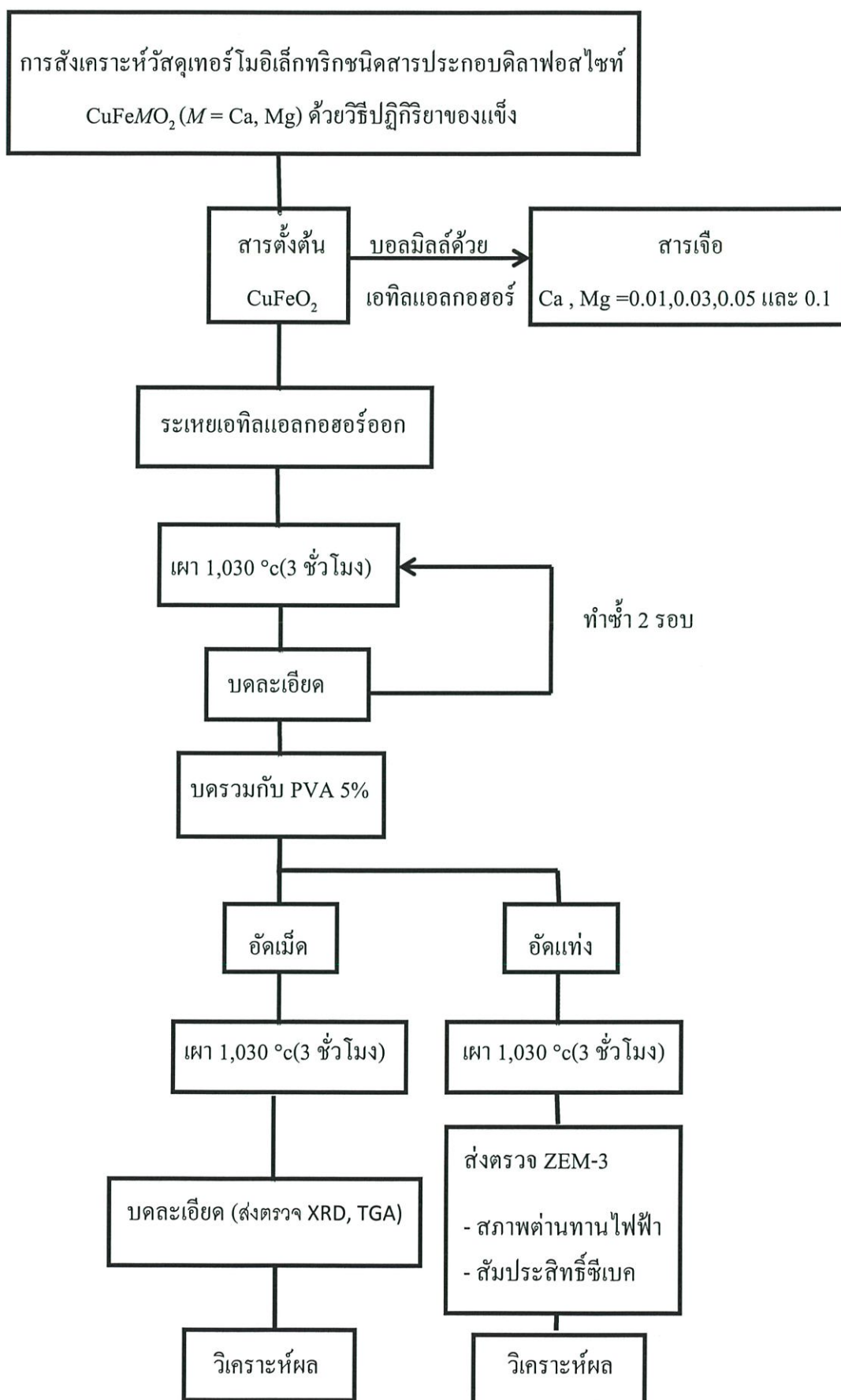
ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ CuFeO_2 ที่เจือด้วย Mg ในปริมาณสารตัวอย่าง สุกหิ 10 กรัม

อัตราส่วนโดย โมลของ CuFe : Mg	ปริมาณของ CuO (g)	ปริมาณของ Fe_2O_3 (g)	ปริมาณของ Mg (g)
100 : 0	5.2543	5.2741	-
99 : 1	5.2652	5.2322	0.0267
97 : 3	5.2873	5.1481	0.0804
95 : 5	5.3096	5.0631	0.1345
90 : 10	5.2669	4.7581	0.2669

3.3 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดสารประกอบคิลาฟอสไฟท์

CuFeMO_2 ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

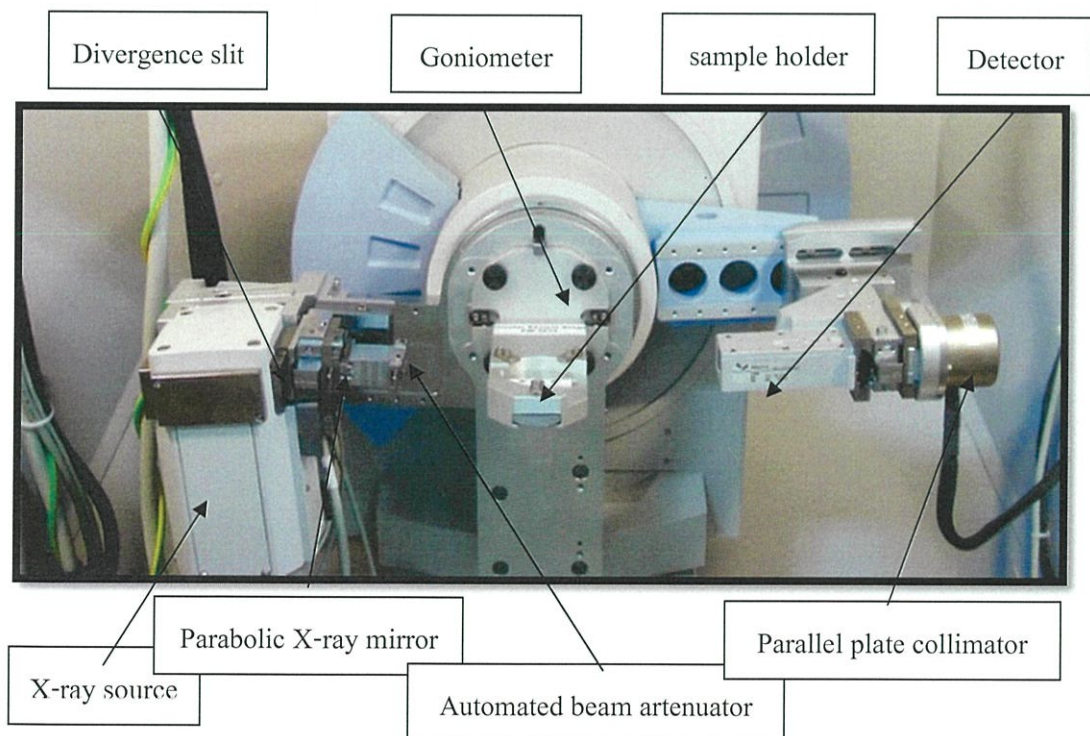
1. ทำการผสมสารตั้งต้นและสารเจือด้วยการบดมิลล์ในเอทิลแอลกอฮอล์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยเครื่องบดมิลล์ ดังรูปที่ 3.2
2. ทำการระเหยเอทิลแอลกอฮอล์ออกด้วยตู้อบสาร (OVEN) ดังรูปที่ 3.3
3. นำผงสารไปเผาที่อุณหภูมิ 1,030 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำซ้ำ 2 ครั้ง ด้วย เตาเผา สาร (Furnace) ดังรูปที่ 3.4
4. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาบดให้ละเอียดด้วยครกบดสาร ดังรูปที่ 3.5
5. บดผงผลิตภัณฑ์ได้ร่วมกับ PVA 5% แล้วอัดเม็ดด้วยชุดอัดเม็ด ดังรูปที่ 3.6 และอัดแท่งด้วยชุดอัดแท่ง ดังรูปที่ 3.7 โดยใช้แรงดัน 7 ตันจากเครื่องอัดไฮดรอลิก ดังรูปที่ 3.8
6. นำชิ้นสารไปเผาที่อุณหภูมิ 1,030 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
7. ทำการสังเคราะห์ทุกอัตราส่วนสารประกอบที่ทำกรวิจัย
8. นำชิ้นงานแบบเม็ดที่ได้ไปบดแล้วนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการ เลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัย คุณสมบัติทางความร้อน
9. ทำการวิเคราะห์ผล XRD เมื่อสารเป็นไปตามที่ต้องการแล้วนำชิ้นงานที่อัดแท่งไปตรวจสอบ สภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคด้วยเครื่อง ZEM – 3



3.4 เครื่องมือวัด

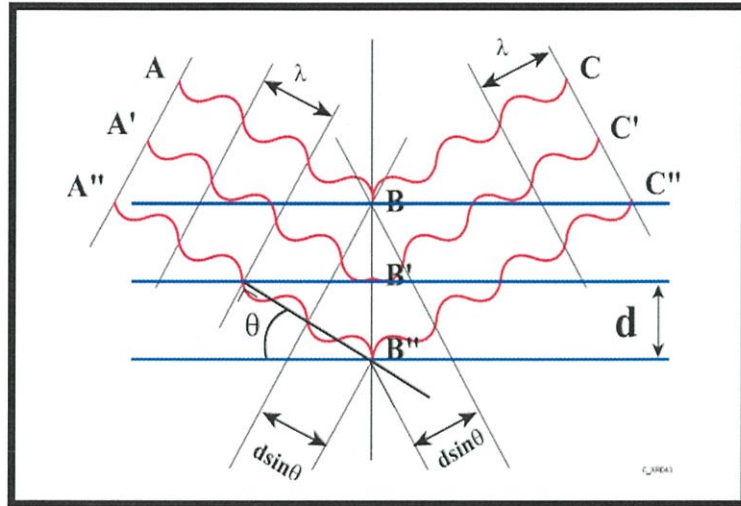
3.4.1 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) [11] เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้ Pattern ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ Pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้างนอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาลักษณะของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหา ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆที่อยู่ในตัวอย่าง คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell, ความเครียดของตัวอย่าง, ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ ยังสามารถทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบาง ได้อีกด้วย



รูปที่ 3.9 แสดงองค์ประกอบของเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)

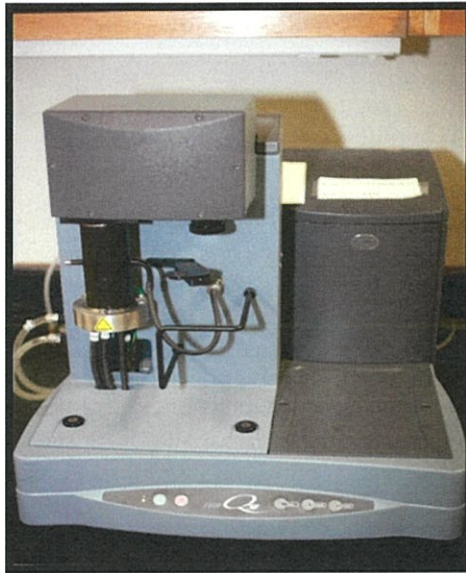
เครื่อง XRD เป็นเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่าง โดยอาศัยหลักของ Bragg's law ในการคำนวณ ดังสมการ (2.8) ค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ยังผ่านชั้นผลึก ที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ ของการทดสอบ



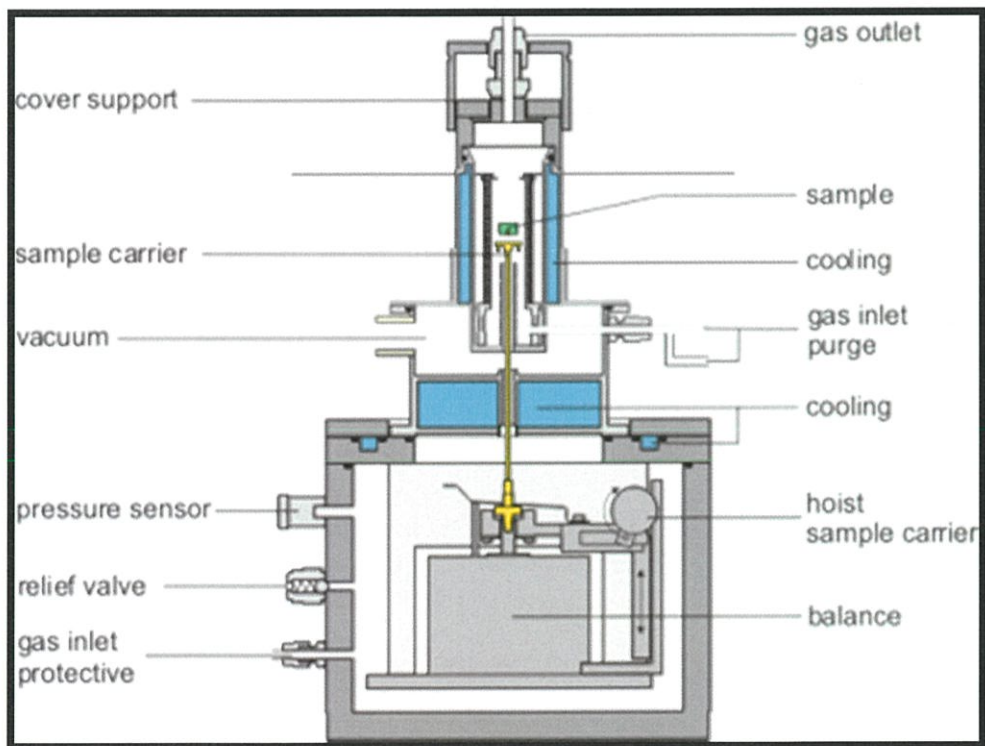
รูปที่ 3.10 หลักการของแบรกก์

3.4.2 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analyzer : TGA)

เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน หรือ Thermogravimetric Analysis (TGA) [9] เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของวัสดุต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยใช้การวัดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวและความละเอียดสูง ในสภาวะแวดล้อมที่ผู้ทดลองกำหนดสามารถใช้ในการศึกษาสมบัติของตัวอย่างได้หลากหลายชนิด ทั้งตัวอย่างในกลุ่ม Ceramic, Polymer หรือสาร inorganic ต่างๆ ได้สามารถวิเคราะห์หาจุดหลอมเหลว, การสูญเสียน้ำหนัก, หาสารเจือปนในตัวอย่างรวมไปถึงการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลง Phase ของตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนได้อีกด้วย



รูปที่ 3.11 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analyzer : TGA)

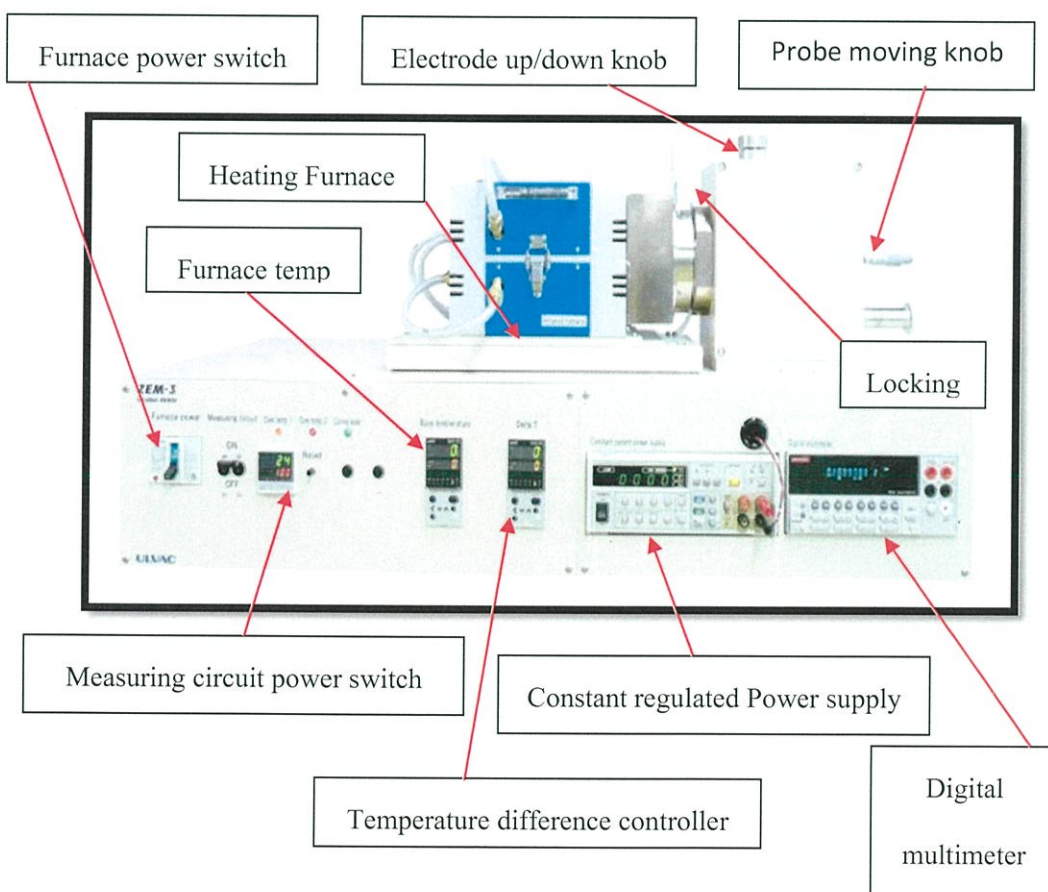


รูปที่ 3.12 แสดงองค์ประกอบของเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

(Thermogravimetric Analyzer : TGA)

3.4.3 เครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measuring System)

เครื่อง ZEM-3 [10] เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าของสัมประสิทธิ์ของซีเบค (Seebeck coefficient) และวิเคราะห์หาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electric resistance) โดยหลักการทำงานคือนำปริซึมหรือทรงกระบอกตัวอย่างมาวางอยู่ในตำแหน่งแนวตั้งระหว่าง บล็อก ด้านบน และด้านล่างของเตาเผาความร้อน ในขณะที่ทรงกระบอกตัวอย่างถูกทำให้ร้อนด้วยเครื่อง heating furnace แต่ด้านล่างจะมี Lower block จะให้อุณหภูมิต่ำกว่าด้านบนเพื่อให้เกิดผลต่างระหว่างอุณหภูมิภายในทรงกระบอกตัวอย่างการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคโดยจะใช้ thermocouples ในการวัดอุณหภูมิด้านบนและด้านล่างของชิ้นงานเป็นแสดงเป็น T_1 และ T_2 แนบด้านข้างของพื้นผิวตัวอย่าง ด้วยการวัดแรงดัน ไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างสายเดียวกันในเครื่องเตาเผาความร้อนและในการการหาค่าความต้านทานทางไฟฟ้า หาโดยวิธีการวัดแบบ dc fourterminal ซึ่งจะแสดงที่ค่า I จะถูกนำมาใช้กับการวัดและตรวจสอบแรงดันไฟฟ้าที่ลดลงในสายวัดเดียวกัน



รูปที่ 3.13 แสดงองค์ประกอบของเครื่อง ZEM-3

3.4.3.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค

ในการวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นจะใช้ความสัมพันธ์ในรูปของความต่างศักย์และค่าความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิจะได้ว่า

$$s = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \quad (3.1)$$

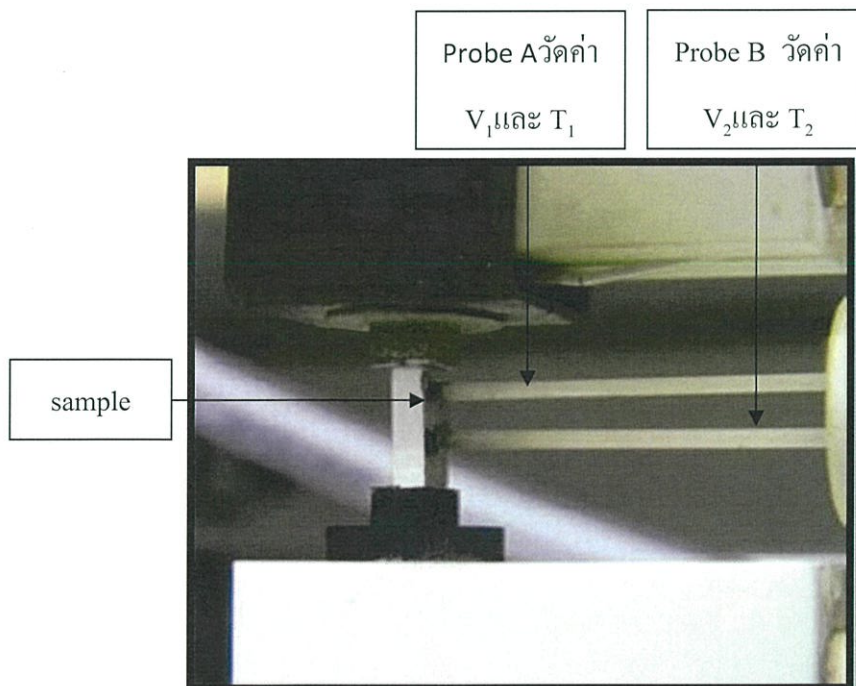
โดยจะปล่อยกระแสไฟฟ้าที่คงที่ระหว่างขั้วทั้งสองที่ติดอยู่กับสารตัวอย่าง และมี Thermocouple A (Probe A) และ Thermocouple B (Probe B) เพื่อใช้วัด ความต่างศักย์ V_1 และ V_2 และอุณหภูมิเฉลี่ย T_1 และ T_2

โดย V = ความต่างศักย์

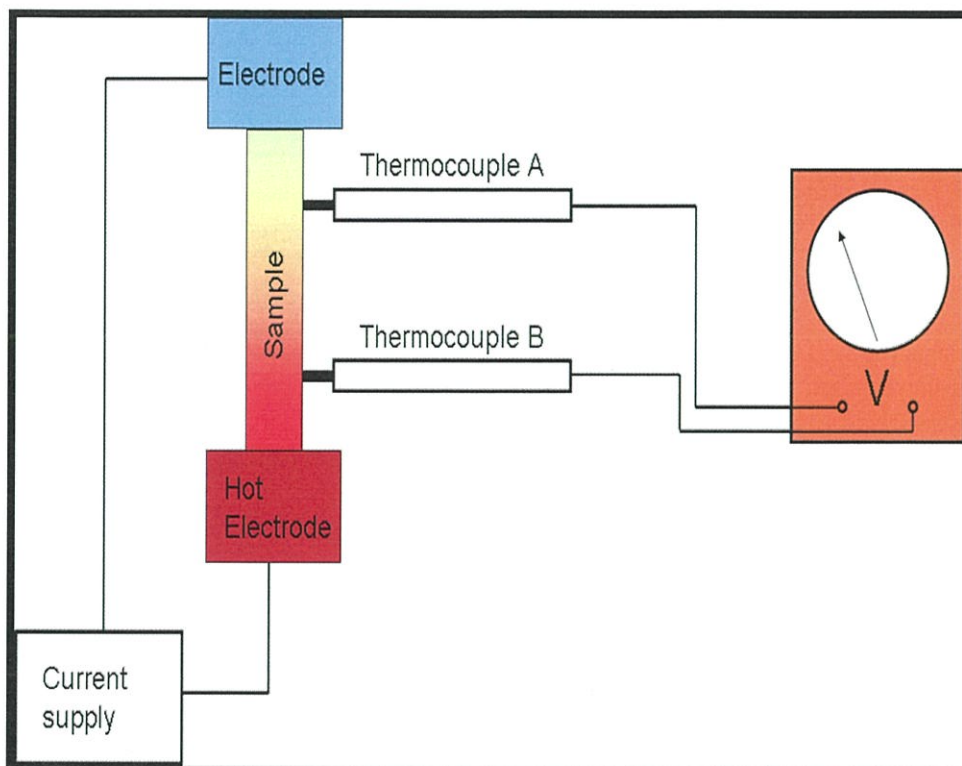
T = อุณหภูมิเฉลี่ย

ΔV = ผลต่างของความต่างศักย์ระหว่าง V_1 และ V_2

ΔT = ผลต่างของอุณหภูมิตั้งแต่ T_1 และ T_2



รูปที่ 3.14 แสดงการวัดค่าความต่างศักย์และอุณหภูมิเฉลี่ย



รูปที่ 3.15 แสดงแผนภาพวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

3.4.3.2 สภาพต้านทานไฟฟ้า

ในส่วนของการวิเคราะห์หาค่าสภาพการต้านไฟฟ้านั้นจะอาศัยหลักของความสัมพันธ์

$$\rho = \frac{VA}{IL} \quad (3.2)$$

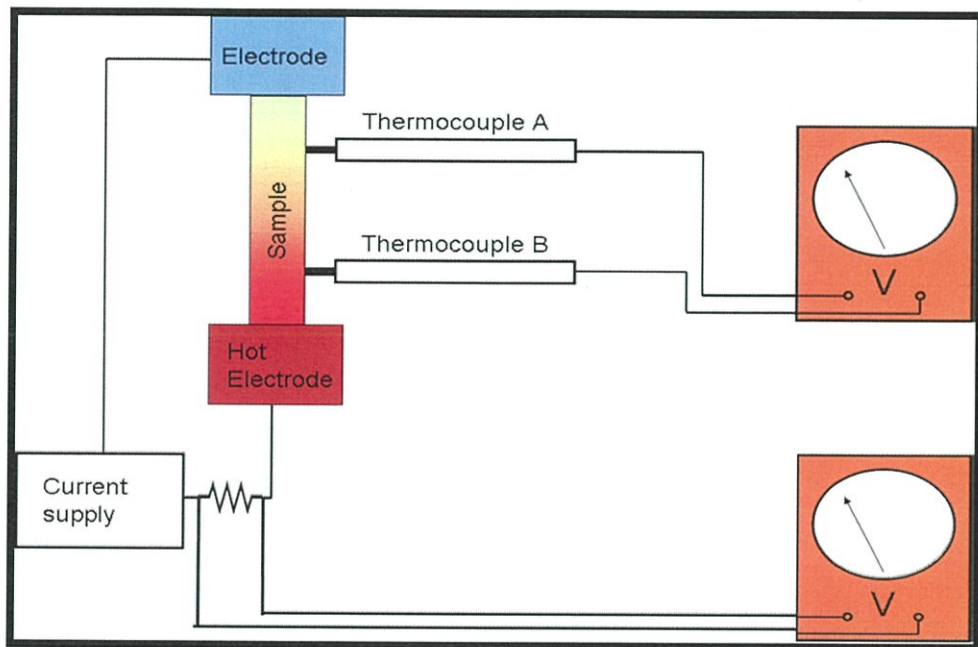
โดย ρ = สภาพการต้านทานไฟฟ้า

V = ความต่างศักย์

A = พื้นที่หน้าตัดของสารตัวอย่าง

I = กระแส

L = ความยาวของสารตัวอย่าง

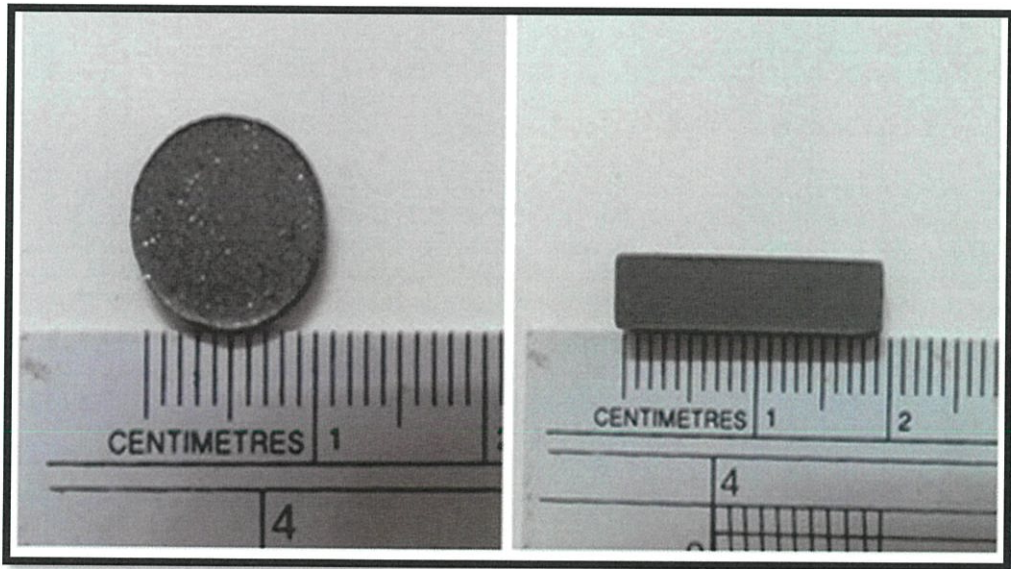


รูปที่ 3.16 แสดงแผนภาพวิเคราะห์หาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองและวิเคราะห์ผลสมบัติเชิงโครงสร้างของ CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca และ Mg ในปริมาณ 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.1 ด้วยวิธีปฏิบัติของแข็ง โดยนำสารตั้งต้นและสารเจือไปบดผสมในเอทิลแอลกอฮอล์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปประเหยเอทิลแอลกอฮอล์ออก นำผงที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 1,030 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำซ้ำ 2 ครั้ง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาบดให้ละเอียดแล้วเติมด้วย PVA 5% อัดเม็ดและอัดแท่งด้วยเครื่องไฮดรอลิก และนำแท่งสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 1,030 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งลักษณะชิ้นงานที่ได้เป็นแบบเม็ด ดังรูปที่ 4.1ก) และเป็นแบบแท่ง ดังรูปที่ 4.1ข)



ก) แบบเม็ด

ข) แบบแท่ง

รูปที่ 4.1 แสดงชิ้นงาน

นำชิ้นงานที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน และตรวจสอบสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคด้วยเครื่อง ZEM - 3

4.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

(X-ray diffraction)

การตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีดังนี้

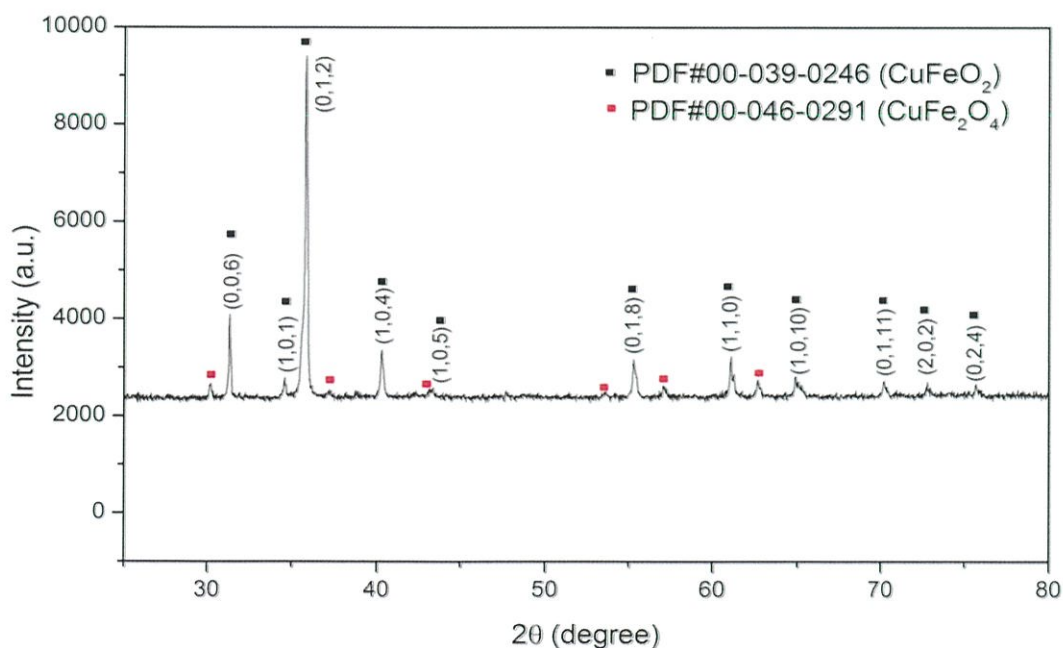
- $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$ ผลแสดงดังรูปที่ 4.2 ลักษณะเส้นกราฟมียอดคลื่นสอดคล้องกับสารประกอบดีลาฟาอไซต์ 64.91% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-039-0246 (CuFeO_2) และมียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบสปินเนล 35.29% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-046-0291 (CuFe_2O_4)
- $\text{CuFe}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$ ผลแสดงดังรูปที่ 4.3 ลักษณะเส้นกราฟมียอดคลื่นสอดคล้องกับสารประกอบดีลาฟาอไซต์ 56.25% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-039-0246 (CuFeO_2) และมียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบสปินเนล 43.75% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-046-0291 (CuFe_2O_4)
- $\text{CuFe}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ ผลแสดงดังรูปที่ 4.4 ลักษณะเส้นกราฟมียอดคลื่นสอดคล้องกับสารประกอบดีลาฟาอไซต์ 42.85% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-039-0246 (CuFeO_2) มียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบสปินเนล 47.62% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-046-0291 (CuFe_2O_4) และมียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบ CaO 9.53% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#821691 (CaO)
- $\text{CuFe}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_2$ ผลแสดงดังรูปที่ 4.5 ลักษณะเส้นกราฟมียอดคลื่นสอดคล้องกับสารประกอบดีลาฟาอไซต์ 28.57% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-039-0246 (CuFeO_2) มียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบสปินเนล 50.00% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-046-0291 (CuFe_2O_4) และมียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบ CaO 21.43% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#821691 (CaO)
- $\text{CuFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ ผลแสดงดังรูปที่ 4.6 ลักษณะเส้นกราฟมียอดคลื่นสอดคล้องกับสารประกอบดีลาฟาอไซต์ 65.00% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-039-0246 (CuFeO_2) และมียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบสปินเนล 35.00% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-046-0291 (CuFe_2O_4)
- $\text{CuFe}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ ผลแสดงดังรูปที่ 4.7 ลักษณะเส้นกราฟมียอดคลื่นสอดคล้องกับสารประกอบดีลาฟาอไซต์ 60% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-039-0246 (CuFeO_2) มียอดคลื่นที่

สอดคล้องกับสารประกอบสปินเนล 35.00% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-046-0291 (CuFe_2O_4) และมียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบ MgO 5.00% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#897746 (MgO)

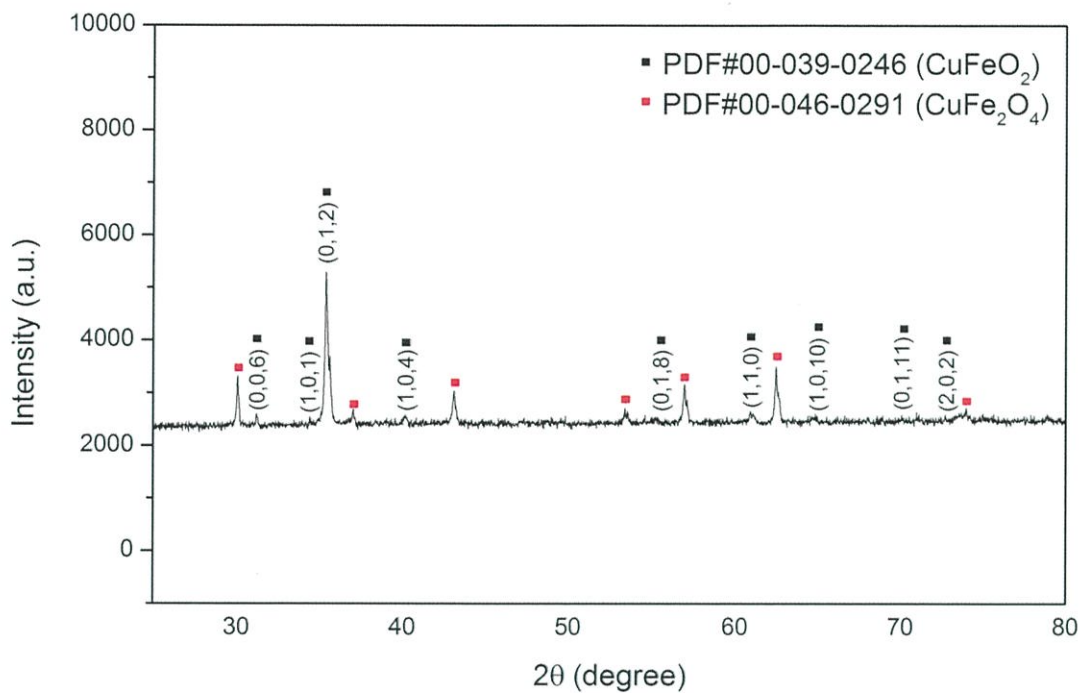
- $\text{CuFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ ผลแสดงดังรูปที่ 4.8 ลักษณะเส้นกราฟมียอดคลื่นสอดคล้องกับสารประกอบคิตาฟอสไฟท์ 35.00% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-039-0246 (CuFeO_2) มียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบสปินเนล 45.00% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-046-0291 (CuFe_2O_4) และมียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบ MgO 20.00% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#897746 (MgO)

- $\text{CuFe}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ ผลแสดงดังรูปที่ 4.9 ลักษณะเส้นกราฟมียอดคลื่นสอดคล้องกับสารประกอบคิตาฟอสไฟท์ 15.79% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-039-0246 (CuFeO_2) มียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบสปินเนล 52.63% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#00-046-0291 (CuFe_2O_4) และมียอดคลื่นที่สอดคล้องกับสารประกอบ MgO 31.58% เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน PDF#897746 (MgO)

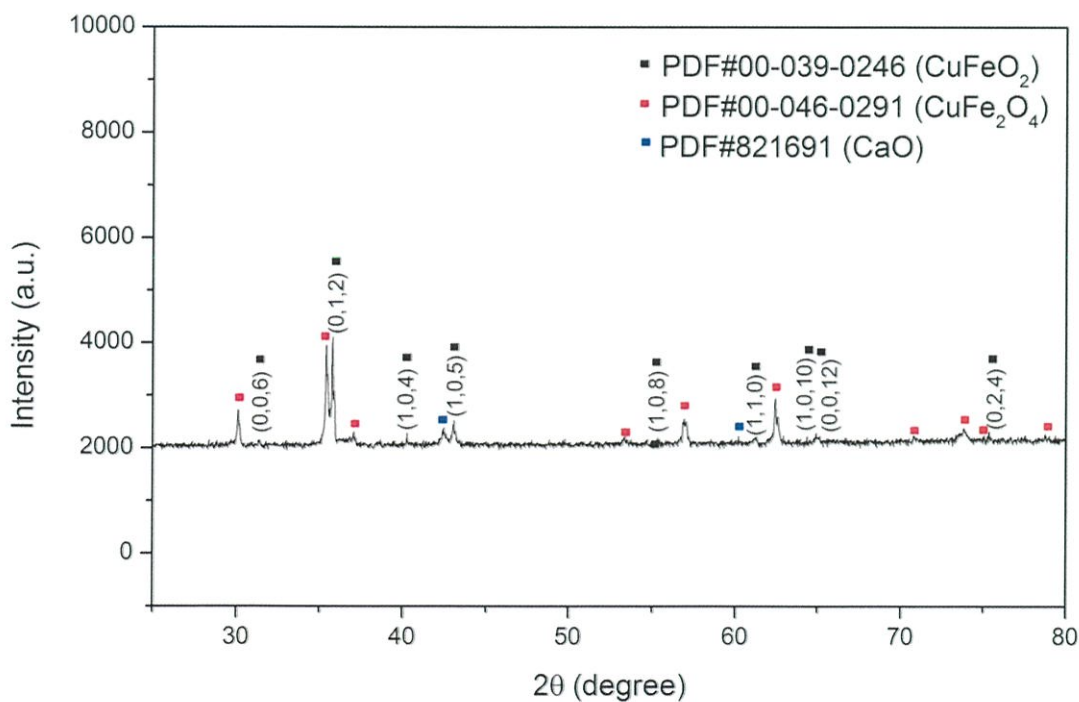
จากการอภิปรายผลการทดลองจะเห็นได้ว่า CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca และ Mg ในปริมาณ 0.01 และ 0.03 มีแนวโน้มที่เป็นสารประกอบคิตาฟอสไฟท์ จึงนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกต่อไป



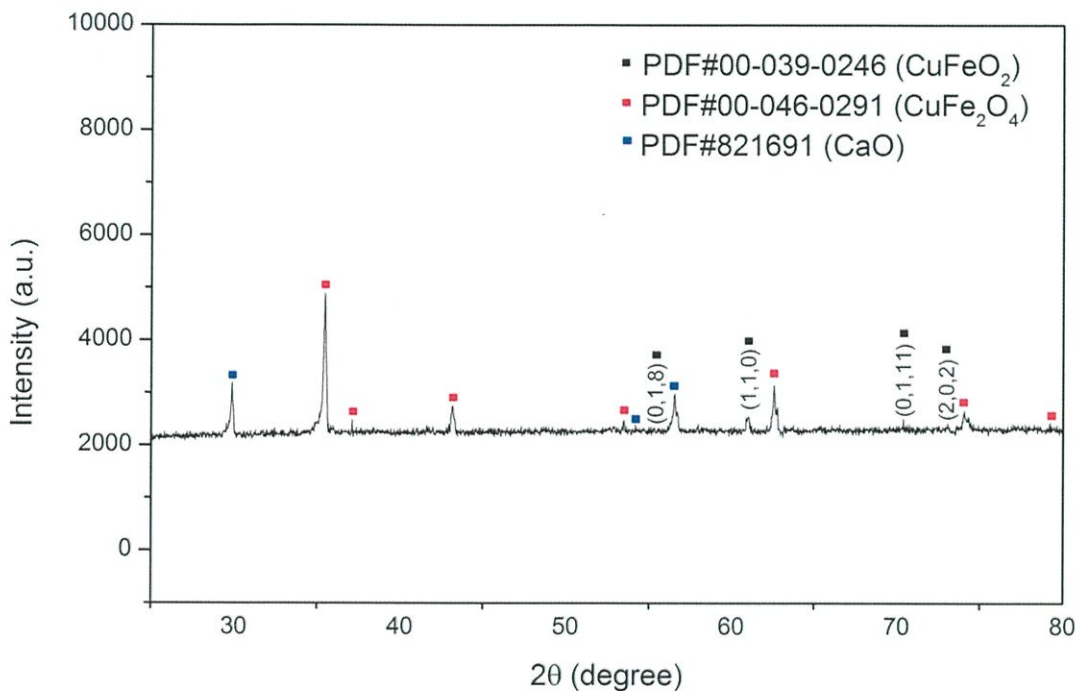
รูปที่ 4.2 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_2$



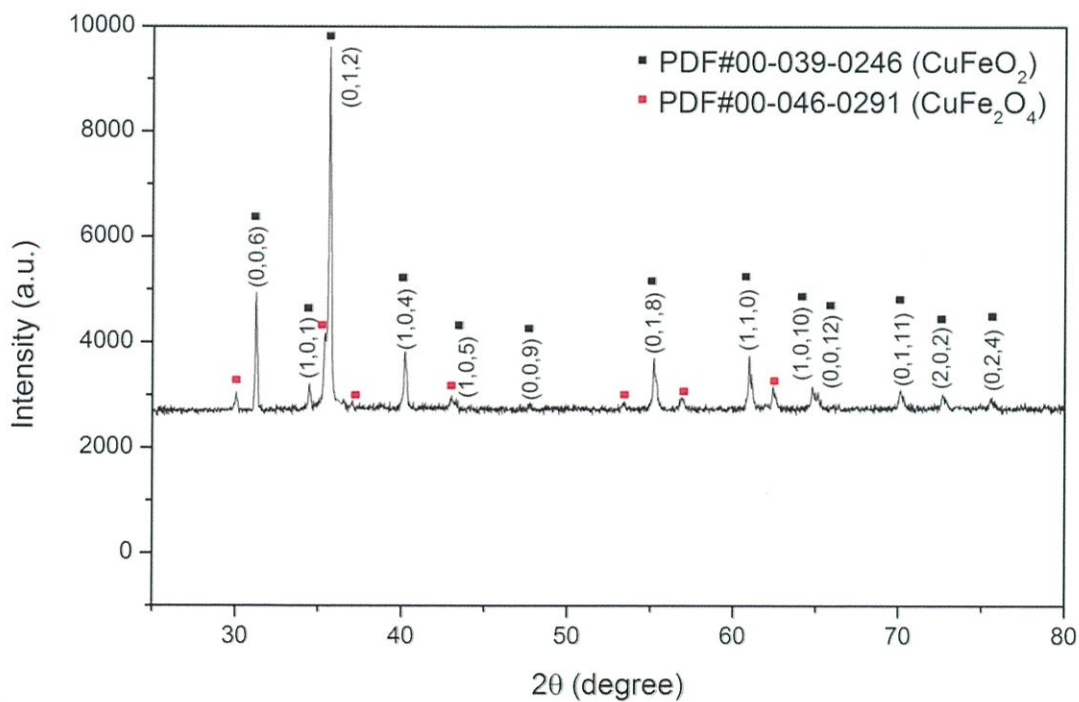
รูปที่ 4.3 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$



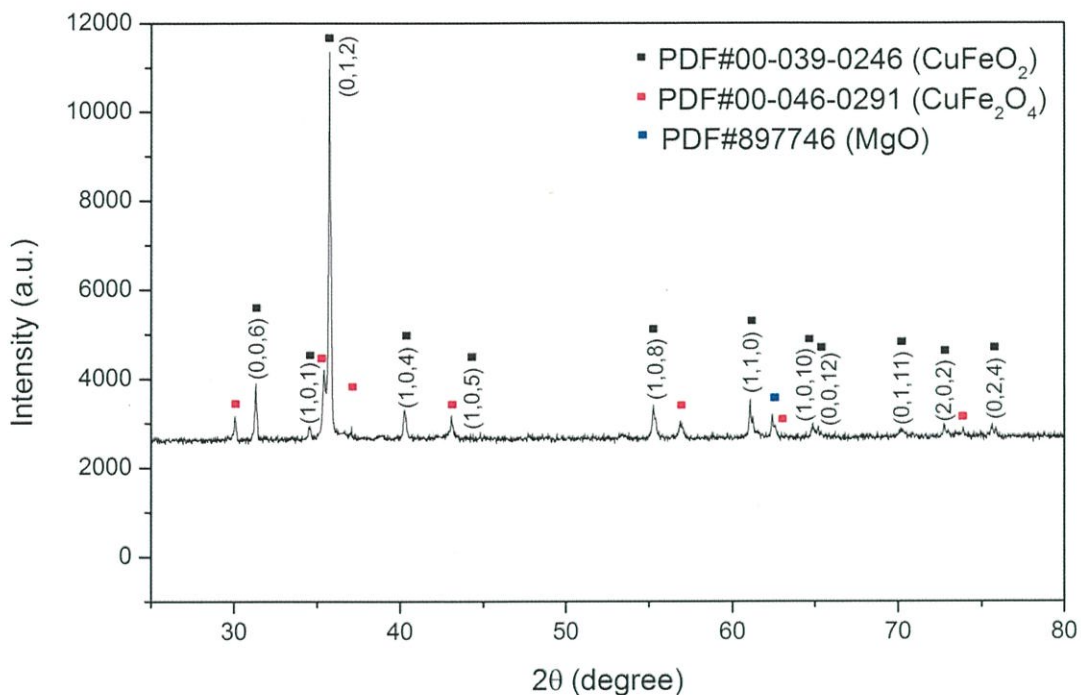
รูปที่ 4.4 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$



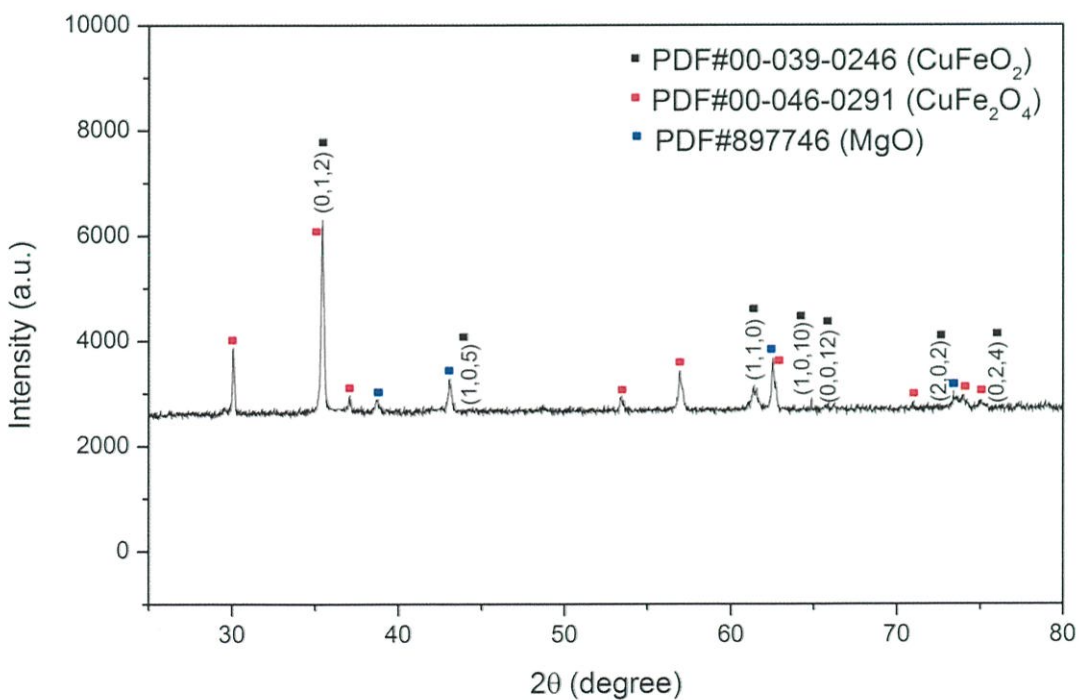
รูปที่ 4.5 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_2$



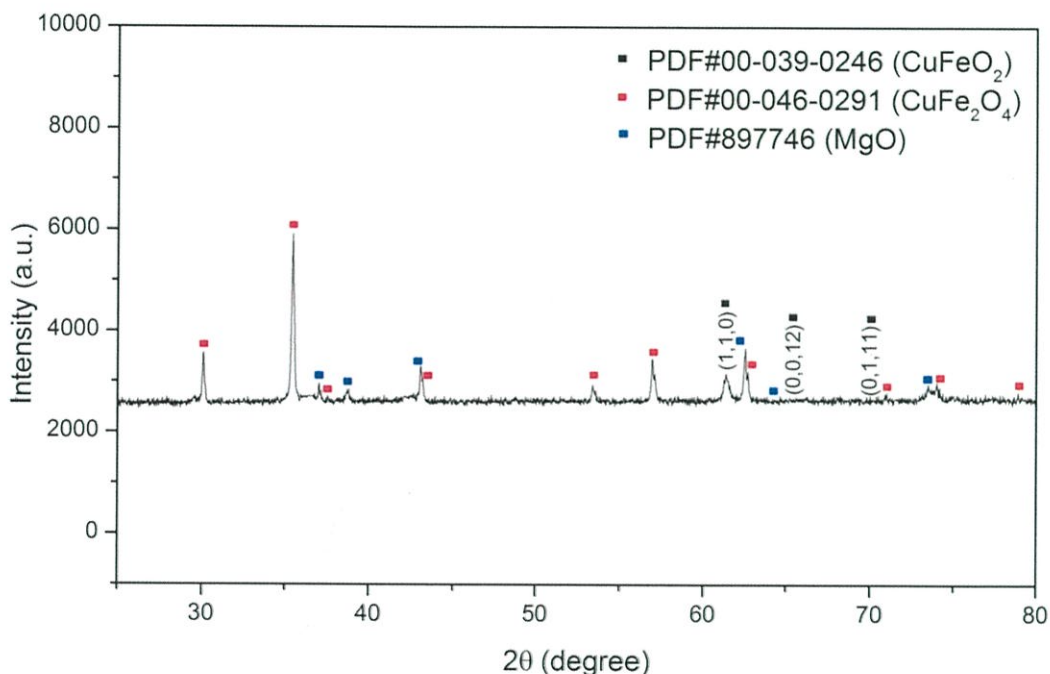
รูปที่ 4.6 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$



รูปที่ 4.7 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$



รูปที่ 4.8 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$



รูปที่ 4.9 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$

จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ทำให้เราทราบค่าคงที่แลตทิซ (a,c) และการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่แลตทิซ (a,c) ดังตารางที่ 4.1 และ 4.2 ทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่แลตทิซโดยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (a,c) และ ปริมาณสารเจือ (Ca, Mg)

- กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (a) และ ปริมาณสารเจือ (Ca) ดังรูปที่ 4.10 เมื่อ ปริมาณสารเจือ (Ca) เพิ่มขึ้น ค่าคงที่แลตทิซ (a) จะเพิ่มขึ้นด้วย

- กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (c) และ ปริมาณสารเจือ (Ca) ดังรูปที่ 4.11 เมื่อ ปริมาณสารเจือ (Ca) เพิ่มขึ้น ค่าคงที่แลตทิซ (c) จะเพิ่มขึ้นด้วย

- กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (a) และ ปริมาณสารเจือ (Mg) ดังรูปที่ 4.12 เมื่อ ปริมาณสารเจือ (Mg) เพิ่มขึ้น ค่าคงที่แลตทิซ (a) จะเพิ่มขึ้นด้วย

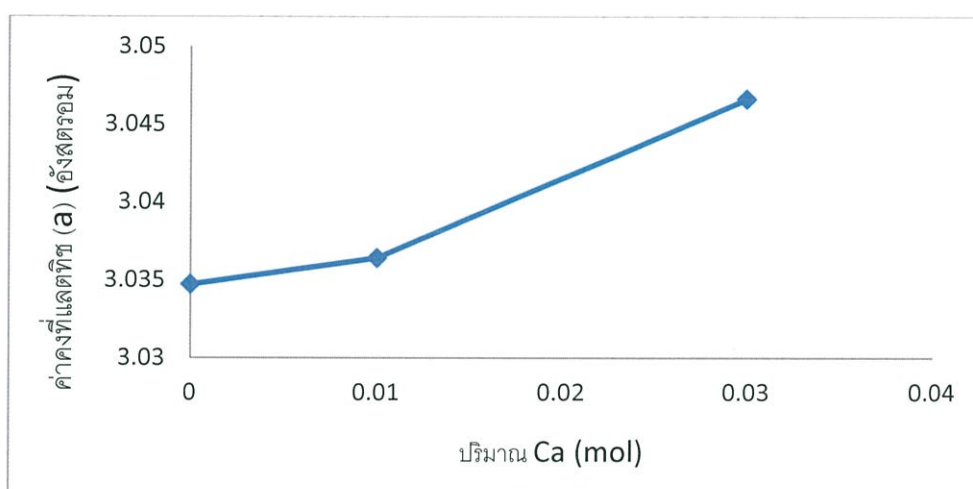
- กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (c) และ ปริมาณสารเจือ (Mg) ดังรูปที่ 4.13 เมื่อ ปริมาณสารเจือ (Mg) เพิ่มขึ้น ค่าคงที่แลตทิซ (c) จะเพิ่มขึ้นด้วย

จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่แลตทิซจะเห็นได้ว่า CuFeO_2 ที่เจือด้วย Ca และ Mg เมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้น ค่าคงที่แลตทิซจะเพิ่มขึ้นด้วยเนื่องจากการที่มีสารเจือ คือ Ca

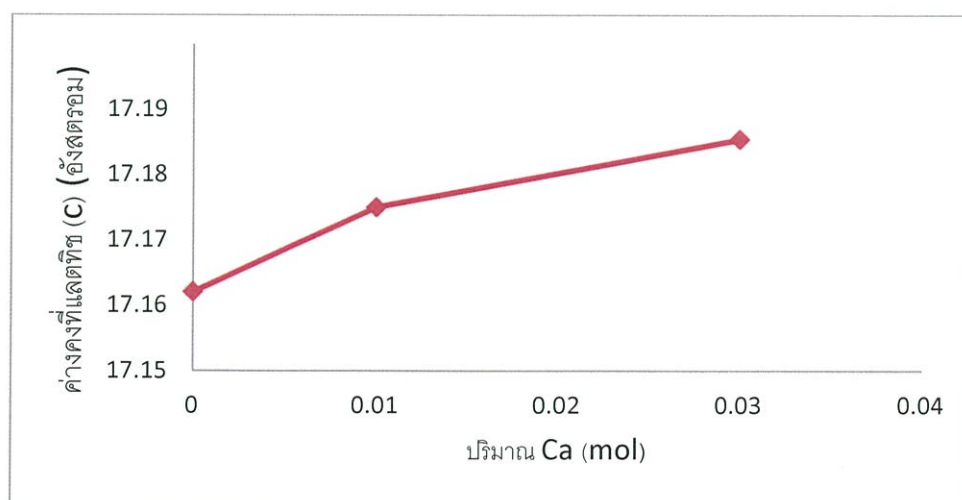
และ Mg ซึ่งมีรัศมีอะตอมใหญ่กว่า Fe เข้าไปแทนที่อะตอมของ Fe จึงทำให้ขนาดของแลตทิซกว้างขึ้นส่วน

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่แลตทิซ (a,c) ของสารตัวอย่างที่เจือด้วย Ca

สารตัวอย่าง	a(Å)	Δa	% Δa	c(Å)	Δc	% Δc
CuFeO ₂	3.0347	0	0	17.1621	0	0
CuFe _{0.99} Ca _{0.01} O ₂	3.0364	0.0017	0.0560	17.1750	0.0129	0.0752
CuFe _{0.97} Ca _{0.03} O ₂	3.0466	0.0119	0.3921	17.1854	0.0233	0.1358



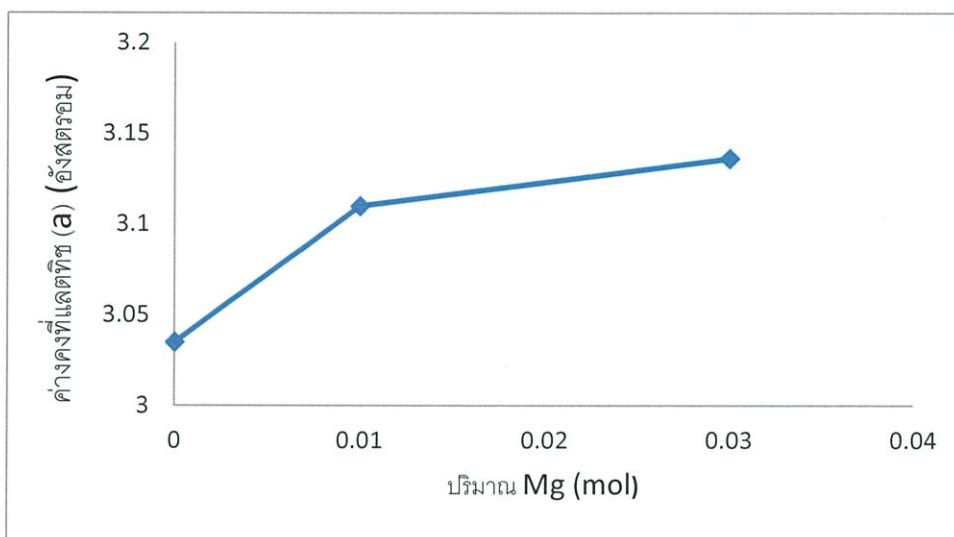
รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (a) และ ปริมาณสารเจือ (Ca)



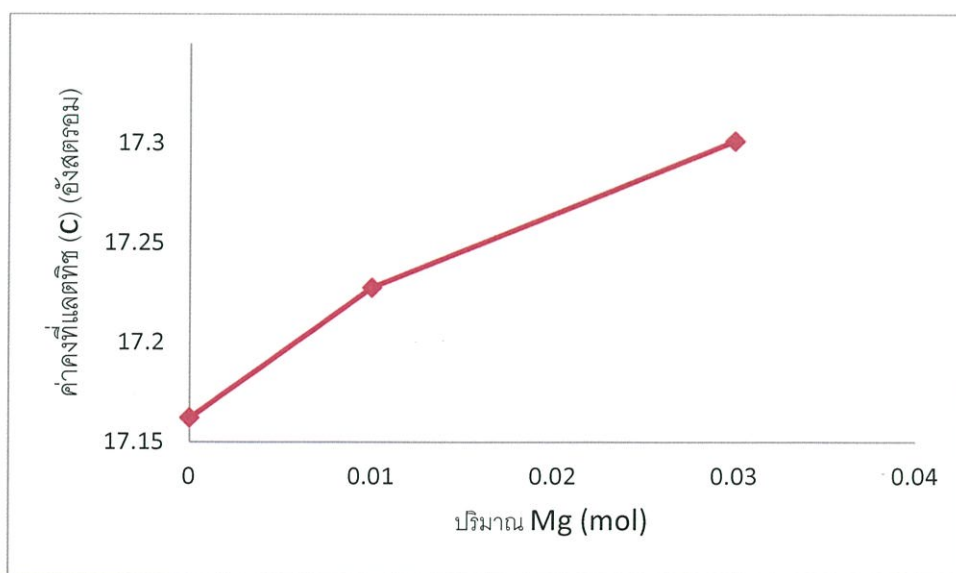
รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (c) และ ปริมาณสารเจือ (Ca)

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าคงที่แลตทิซ (a,c) ของสารตัวอย่างที่เจือด้วย Mg

สารตัวอย่าง	a(Å)	Δa	$\% \Delta a$	c(Å)	Δc	$\% \Delta c$
CuFeO ₂	3.0347	0	0	17.1621	0	0
CuFe _{0.99} Mg _{0.01} O ₂	3.1097	0.0750	2.4714	17.2276	0.0655	0.3817
CuFe _{0.97} Mg _{0.03} O ₂	3.1359	0.1012	3.3348	17.3012	0.1391	0.8105



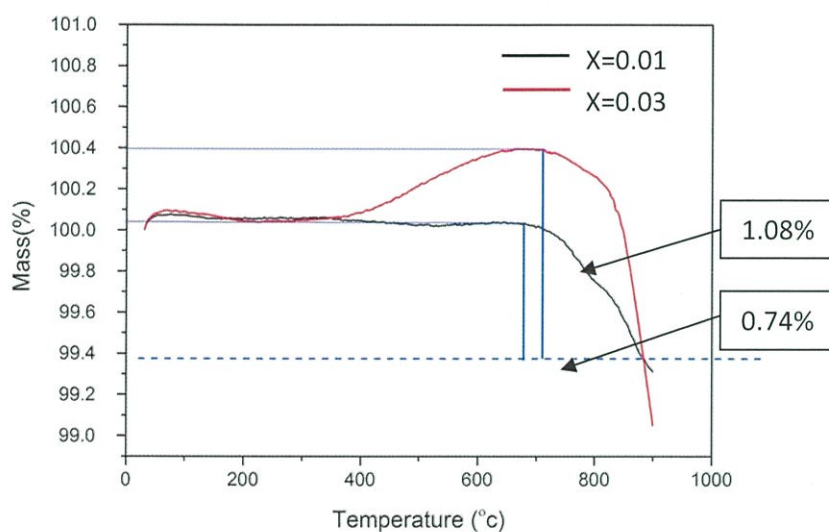
รูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (a) และ ปริมาณสารเจือ (Mg)



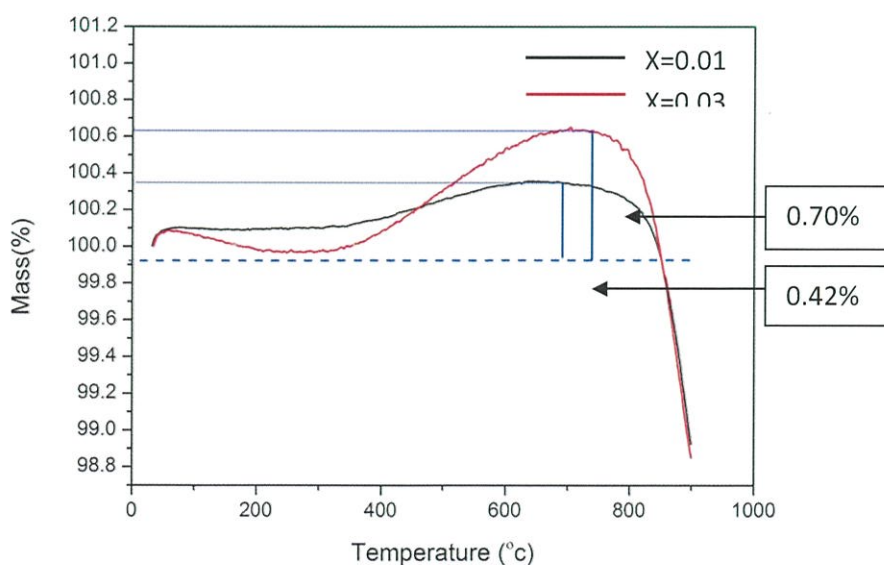
รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่แลตทิซ (c) และ ปริมาณสารเจือ (Mg)

4.2 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน นำมาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนที่แทรกตัวอยู่ ซึ่งปริมาณออกซิเจนที่แทรกตัวอยู่จะแปรผกผันกับสภาพต้านทานไฟฟ้าของวัสดุจากรูปที่ 4.14 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ จะเห็นว่า ที่ $x = 0.01$ และ 0.03 มีปริมาณออกซิเจนที่แทรกตัวอยู่ 0.74% และ 1.08% ตามลำดับ และจากรูปที่ 4.15 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ จะเห็นว่า ที่ $x = 0.01$ และ 0.03 มีปริมาณออกซิเจนที่แทรกตัวอยู่ 0.42% และ 0.70% ตามลำดับ



รูปที่ 4.14 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$



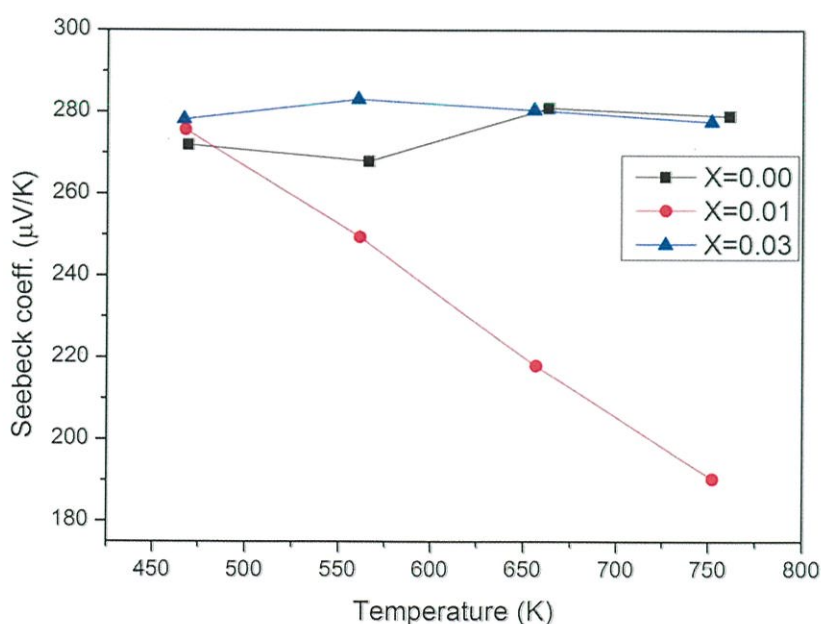
รูปที่ 4.15 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$

4.3 ศึกษาคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

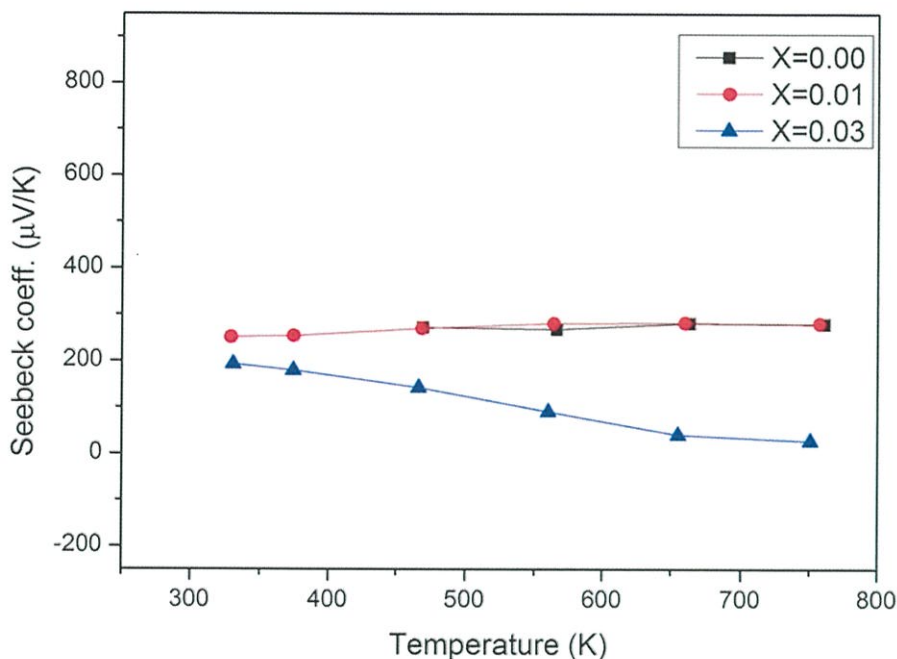
4.3.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค

จากรูปที่ 4.16 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 450-770 K จะเห็นว่า อุณหภูมิประมาณ 467 K ที่ $x = 0.00, 0.01$ และ 0.03 มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเท่ากับ 272, 275.7 และ 278.2 $\mu\text{V/K}$ ตามลำดับ และอุณหภูมิประมาณ 766 K มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเท่ากับ 279, 190.4 และ 277.6 $\mu\text{V/K}$ ที่ $x = 0.00, 0.01$ และ 0.03 ตามลำดับจากอภิปรายผลการทดลองพบว่า ที่ $x = 0.01$ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันตามอุณหภูมิ สำหรับที่ $x = 0.00$ และ 0.03 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าใกล้เคียงกันและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุดของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ เท่ากับ 283.1 $\mu\text{V/K}$ ที่ $x = 0.03$ อุณหภูมิ 559.9 K

จากรูปที่ 4.17 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K จะเห็นว่าอุณหภูมิประมาณ 467 K ที่ $x = 0.00, 0.01$ และ 0.03 มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเท่ากับ 272, 270.1 และ 141.2 $\mu\text{V/K}$ ตามลำดับ และอุณหภูมิสูงสุดประมาณ 766 K มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเท่ากับ 279, 280.6 และ 26.23 $\mu\text{V/K}$ ที่ $x = 0.00, 0.01$ และ 0.03 ตามลำดับจากอภิปรายผลการทดลองพบว่า ที่ $x = 0.03$ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันตามอุณหภูมิ สำหรับที่ $x = 0.00$ และ 0.01 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าใกล้เคียงกันและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุดของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ เท่ากับ 281.9 $\mu\text{V/K}$ ที่ $x = 0.01$ อุณหภูมิ 659.8 K



รูปที่ 4.16 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 450-770 K

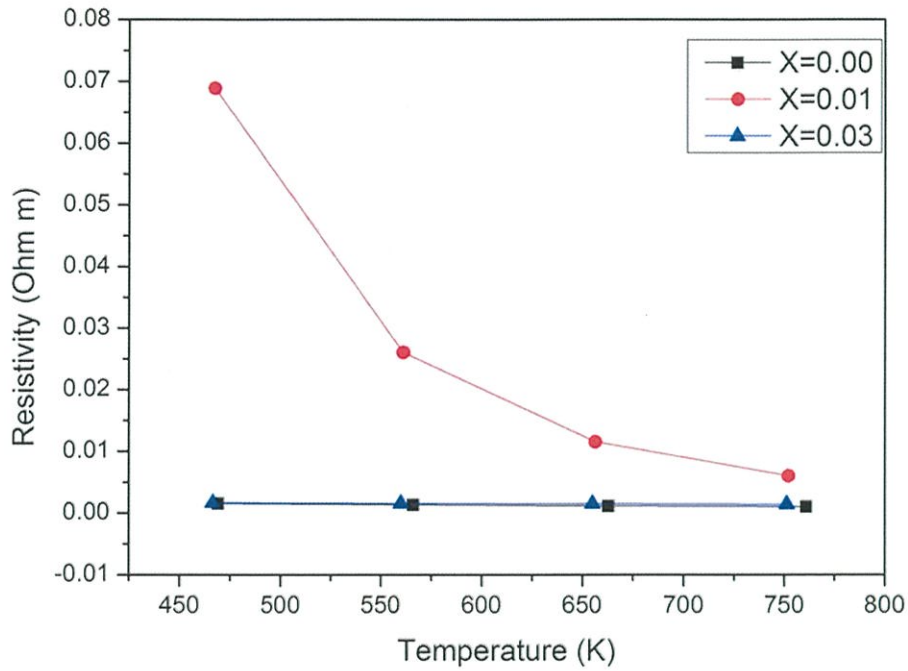


รูปที่ 4.17 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K

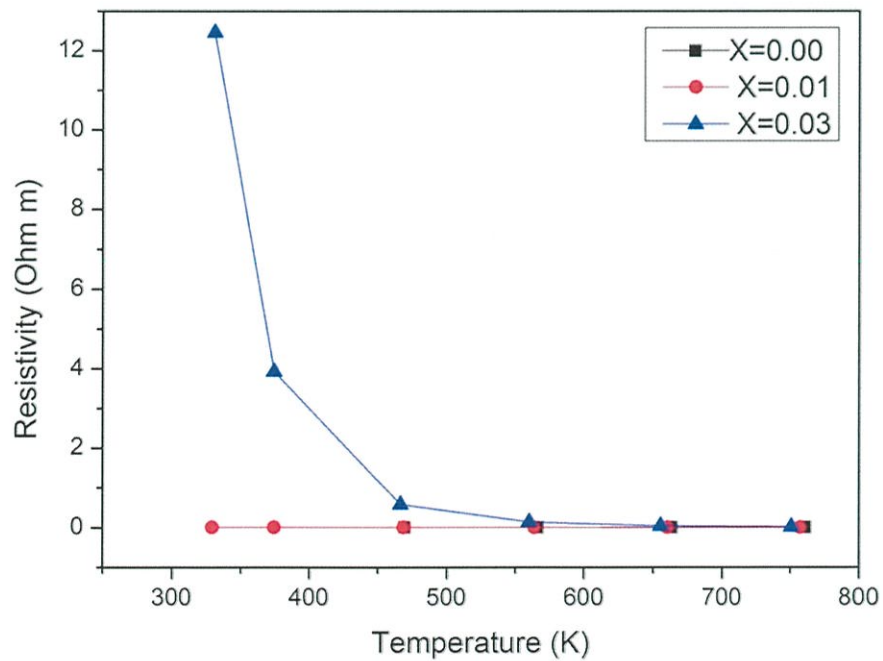
4.3.2 สภาพต้านทานไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.18 สภาพต้านทานไฟฟ้า $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 450-770 K จะเห็นว่า อุณหภูมิประมาณ 467 K ที่ $x = 0.00$, 0.01 และ 0.03 สภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ 1.524×10^{-3} , 68.88×10^{-3} และ 1.64×10^{-3} ohm m ตามลำดับ และอุณหภูมิประมาณ 766 K สภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ 9.71×10^{-4} , 5.98×10^{-3} และ 1.37×10^{-3} ohm m ที่ $x = 0.00$, 0.01 และ 0.03 ตามลำดับจาก อภิปรายผลการทดลองพบว่า สภาพต้านทานไฟฟ้าจะแปรผกผันตามอุณหภูมิและสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ เท่ากับ 9.71×10^{-4} ohm m ที่ $x = 0.00$ อุณหภูมิ 761 K

จากรูปที่ 4.19 สภาพต้านทานไฟฟ้า $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K จะเห็นว่า อุณหภูมิประมาณ 467 K ที่ $x = 0.00$, 0.01 และ 0.03 สภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ 1.524×10^{-3} , 1.009×10^{-3} และ 5.893×10^{-1} ohm m ตามลำดับ และอุณหภูมิประมาณ 766 K สภาพต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ 9.71×10^{-4} , 7.713×10^{-4} และ 1.915×10^{-2} ohm m ที่ $x = 0.00$, 0.01 และ 0.03 ตามลำดับจาก อภิปรายผลการทดลอง พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะแปรผกผันตามอุณหภูมิและสภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ เท่ากับ 9.71×10^{-4} ohm m ที่ $x = 0.00$ อุณหภูมิ 761 K



รูปที่ 4.18 สภาพต้านทานไฟฟ้า $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 450-770 K



รูปที่ 4.19 สภาพต้านทานไฟฟ้า $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K

4.3.3 ค่า Power factor

ค่า Power factor เท่ากับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกำลังสองหารด้วยสภาพต้านทานไฟฟ้า ($PF = \frac{S^2}{\rho}$) หรือเท่ากับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกำลังสองคูณด้วยค่าความนำไฟฟ้า ($PF = S^2 \sigma$) จากรูปที่ 4.20 ค่า Power factor ของ $CuFe_{1-x}Ca_xO_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 450-770 K จะเห็นว่า อุณหภูมิประมาณ 467 K ที่ $x = 0.00, 0.01$ และ 0.03 ค่า Power factor เท่ากับ 4.85310^{-5} , 1.104×10^{-6} และ $4.732 \times 10^{-5} W/m K^2$ ตามลำดับ และอุณหภูมิประมาณ 766 K ค่า Power factor เท่ากับ 8.017×10^{-5} , 6.063×10^{-6} และ $5.612 \times 10^{-5} W/m K^2$ ที่ $x = 0.00, 0.01$ และ 0.03 ตามลำดับจากอภิปรายผลการทดลองพบว่า ค่า Power factor จะแปรผันตรงตามอุณหภูมิและค่า Power factor สูงสุดของ $CuFe_{1-x}Ca_xO_2$ เท่ากับ $8.017 \times 10^{-5} W/m K^2$ ที่ $x = 0.00$ อุณหภูมิ 761 K

จากรูปที่ 4.21 ค่า Power factor ของ $CuFe_{1-x}Mg_xO_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K จะเห็นว่า อุณหภูมิประมาณ 467 K ที่ $x = 0.00, 0.01$ และ 0.03 ค่า Power factor เท่ากับ 4.85310^{-5} , 7.228×10^{-5} และ $3.383 \times 10^{-8} W/m K^2$ ตามลำดับ และอุณหภูมิประมาณ 766 K ค่า Power factor เท่ากับ 8.017×10^{-5} , 1.020×10^{-4} และ $3.594 \times 10^{-8} W/m K^2$ ที่ $x = 0.00, 0.01$ และ 0.03 ตามลำดับจาก อภิปรายผลการทดลองพบว่า ค่า Power factor จะแปรผันตรงตามอุณหภูมิและค่า Power factor สูงสุดของ $CuFe_{1-x}Mg_xO_2$ เท่ากับ $9.726 \times 10^{-5} W/m K^2$ ที่ $x = 0.01$ อุณหภูมิ 659.8 K

ค่าประสิทธิภาพการแปลงความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของวัสดุหรือ Figure of Merit (ZT) โดย $ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T$ หรือ $ZT = \frac{PF}{K} T$ ดังนั้นค่าประสิทธิภาพการแปลงความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของวัสดุหรือ Figure of Merit (ZT) แปรผันตรงกับค่า Power factor โดยค่า ประสิทธิภาพการแปลงความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของวัสดุสูงสุด สำหรับ $CuFe_{1-x}Ca_xO_2$ คือ $x = 0.00$ ที่อุณหภูมิ 761 K และ สำหรับ $CuFe_{1-x}Mg_xO_2$ คือ $x = 0.01$ ที่อุณหภูมิ 761 K

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

โครงการพิเศษนี้ได้รับการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดสารประกอบคิลาฟอสไฟท์ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ และ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.01, 0.03, 0.05$ และ 0.10 ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ได้สารตัวอย่างทั้งหมด 8 ตัวอย่างจากนั้นนำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนและศึกษาคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกจากผลการศึกษาดทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

สำหรับสารตัวอย่าง $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่า ที่ $x = 0.01$ และ 0.03 เป็นสารประกอบคิลาฟอสไฟท์ จึงนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน พบว่าที่ $x = 0.01$ และ 0.03 มีออกซิเจนที่แทรกตัวอยู่ในปริมาณที่ใกล้เคียงกันทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าใกล้เคียงกันด้วยและนำไปศึกษาคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุด เท่ากับ $283.1 \mu\text{V/K}$ ที่ $x = 0.03$ อุณหภูมิ 559.9 K สภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำสุด เท่ากับ $9.71 \times 10^{-4} \text{ ohm m}$ ที่ $x = 0.00$ อุณหภูมิ 761 K ค่า Power factor สูงสุด เท่ากับ $8.017 \times 10^{-5} \text{ W/m K}^2$ ที่ $x = 0.00$ อุณหภูมิ 761 K และประสิทธิภาพการแปลงความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของวัสดุสูงสุดคือ $x = 0.00$ ที่อุณหภูมิ 761 K

สำหรับสารตัวอย่าง $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่า ที่ $x = 0.01$ และ 0.03 เป็นสารประกอบคิลาฟอสไฟท์ จึงนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนพบว่าที่ $x = 0.01$ และ 0.03 มีออกซิเจนที่แทรกตัวอยู่ในปริมาณที่ใกล้เคียงกันทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าใกล้เคียงกันด้วยและนำไปศึกษาคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุดเท่ากับ $281.9 \mu\text{V/K}$ ที่ $x = 0.01$ อุณหภูมิ 659.8 K สภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดเท่ากับ $9.71 \times 10^{-4} \text{ ohm m}$ ที่ $x = 0.00$ อุณหภูมิ 761 K ค่า Power factor สูงสุดเท่ากับ $9.726 \times 10^{-5} \text{ W/m K}^2$ ที่ $x = 0.01$ อุณหภูมิ 659.8 K และประสิทธิภาพการแปลงความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของวัสดุสูงสุดคือ $x = 0.01$ ที่อุณหภูมิ 761 K

ดังนั้นสารตัวอย่างในงานวิจัยนี้ที่เหมาะสมจะนำไปศึกษาเพื่อสร้างอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกต่อไปคือ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.00$ และ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.01$

เอกสารอ้างอิง

- [1] ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทศวรรษ สีตะวัน , เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก , สกลนคร , ประเทศไทย , โรงพิมพ์สมศักดิ์การพิมพ์ , 2556
- [2] รศ.ดร.สุรชาติพิศศิริไพศาลพิพัฒน์ ,เคมีโคออร์ดิเนชัน, กรุงเทพมหานคร , ประเทศไทย , โรงพิมพ์ โอ.เอส.พรีนติ้งเฮ้าส์
- [3] Chesta Ruttanapun , (2011)Thermoelectric Properties at high temperature of CuFeO_2 Delafossite compound doped with Pt, Al, Sn And Pb, Doctor of Philosophy, Applied physics, Faculty of science , King mongkut's institute of technology Ladkrabang
- [4] D.M. Rowe, MODULES, SYSTEMS, AND APPLICATIONS IN THERMOELECTRICS, 1 st , NEW YORK, CRC Press, 2012.
- [5] D.M. Rowe, CRC Hand book of THERMOELECTRICS, 1st , NEW YORK , CRC Press , 1995.
- [6] http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/TN%20214A_p62-65.pdf
- [7] <http://trc.snru.ac.th/>
- [8] <http://pineapple-eyes.snru.ac.th/thermo/index.php?q=node/38> นิยาม
- [9] <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/thermal-analysis-instrument-menu/item/111-thermogravimetric-analysis-tga.html>TGA
- [10] http://www.ccrprocessproducts.com/media/catalog/customfield/ZEM-3_Product_Data_Sheet.pdf
- [11] http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1.htm
- [12] http://en.wikipedia.org/wiki/Figure_of_merit
- [13] http://en.wikipedia.org/wiki/Solid-state_chemistry

ภาคผนวก ก.

ข้อมูลมาตรฐาน

- PDF#00-039-0246 (CuFeO₂)

- PDF#00-046-0291 (CuFe₂O₄)

- PDF#821691(CaO)

- PDF#897746 (MgO)

PDF#00-039-0246 (CuFeO₂)

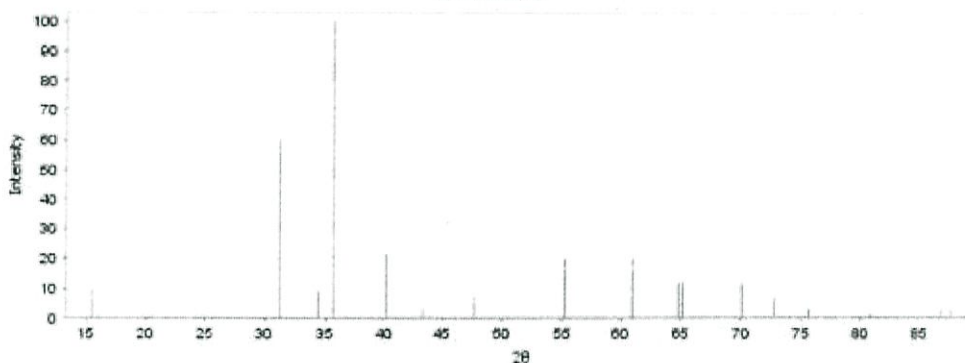
PDF Number	00-039-0246	Status	Primary	Quality Mark	Star (S)		
Pressure/Temperature	Ambient						
Chemical Formula	Cu +1 Fe +3 O2						
Structural Formula							
Empirical Formula	Cu Fe O2						
Weight %	Cu41.97 Fe36.89 O21.14						
Atomic %	Cu25.00 Fe25.00 O50.00						
Compound Name	Copper Iron Oxide						
ANX							
Mineral Name	Delafossite, syn						
Also Called							
Experimental	Rad	λ	Filter	d-spacing	Cutoff	Intensity	I/Ic
	CuK γ 1	1.5406	Quartz Mono	Guinier		Diffractionmeter	2.09
	Camera Diameter						
	114.60						
Physical	SYS	Space Group	Aspect	Cell Wave Vector			
	Rhombohedral	R-3m (166)					
	Author's Cell	a	b	c	α	β	γ
		3.0347(2)		17.1620(10)			
		Volume	Z	Molecular Volume/Formula Unit Volume			
	136.88	3.00	45.63				
	Author's Cell Axial Ratio	c/a	a/b	c/b			
	5.655						
Dealc	Dmeas	Dstruc	SS/FOM	Melting Point	R-factor	Error	
5.51	5.41		F(17) = 69.6 (0.0098, 25)				
Crystal	Space Group	Molecular Weight					
	R-3m (166)	151.39					
	Crystal Data	a	b	c	α	β	γ
		3.035	3.035	17.162	90.00	90.00	120.00
		Volume	Z				
	136.88	3.00					
	Crystal Data Axial Ratio	c/a	a/b	c/b			
	5.655	1.000	5.655				
Reduced Cell	a	b	c	α	β	γ	
	3.035	3.035	5.983	75.31	75.31	60.00	
	Volume						
45.63							
Optical	$\epsilon\alpha$	$n\omega\beta$	$\epsilon\gamma$	Sign	2V		
	TDP Type						
	Origin						

Structure	Crystal (Symmetry Allowed)	Centrosymmetric
	SG Symmetry Operators	Seq <input type="text"/> Operator <input type="text"/>
	SG Symmetry Operators (Modulated Structure)	Seq <input type="text"/> Operator <input type="text"/>
	Atomic Coordinates	Atom Num Wyckoff Symmetry x y z SOF IDP AET
	Atomic Coordinates (Modulated)	Atom Num x y z SOF IDP
	Anisotropic Thermal Displacement Parameters	Atom Num ADP11 ADP22 ADP33 ADP12 ADP13 ADP23
	Anisotropic Thermal Displacement Parameters (Modulated)	Atom Num ADP11 ADP22 ADP33 ADP12 ADP13 ADP23
	Miscellaneous	CAS Number
Pearson		hR4.00
Pearson w/o H		
Subfile Indicator		Mineral Related (Mineral , Synthetic), Inorganic, Primary Pattern
Prototype Structure		
Prototype Structure (Alpha Sort)		
LPF Prototype Structure		
LPF Prototype Structure (Alpha Sort)		
Mineral Classification		Delafossite (Group), Class Member
Zeolite Classification		
Entry Date		04/26/1988
Last Modification Date		01/11/2011
Former PDF #		
Cross-Reference PDF #'s		00-012-0752 (Deleted), 01-075-2146 (Alternate), 04-001-7399, 04-002-8196, 04-002-8709, 04-002-8710, 04-007-2807
References	Type	Reference
	Primary Reference	Klockow, Eysel, W., Mineral.-Petrogr. Inst., Univ. Heidelberg, West Germany. ICDD Grant-in-Aid (1988).

	Unit Cell	Shannon, R., Rogers, D., Prewitt, C. Inorg. Chem. 10, 719 (1971).
Comments	Database Comments	Additional Patterns: To replace 00-012-0752. See PDF 01-075-2146. Color: Black. Sample Preparation: "Cu ₂ O" (p.a., Fluka) + "Fe ₂ O ₃ " (p.a., Fluka) heated for 5 days in ?-"Al ₂ O ₃ " crucible at 900 C under Ar atmosphere.
	User Comments	
	Shared Comments	

d-Spacings

$$\lambda = 1.54056$$



© 2014 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

— 00-039-0246 (Fixed Slit Intensity)

00-039-0246 (Fixed Slit Intensity)

2θ	d(Å)	Intensity	h	k	l	M1	M2	M3	*
15.4730	5.722000	10	0	0	3				
31.2374	2.861000	60	0	0	6				
34.5075	2.597000	9	1	0	1				
35.6990	2.513000	100	0	1	2				
40.2001	2.241400	22	1	0	4				
43.3315	2.086400	3	0	1	5				
47.6658	1.906300	7	0	0	9				
55.2292	1.661800	20	0	1	8				
61.0079	1.517500	20	1	1	0				
64.8280	1.437000	12	1	0	10				
65.1538	1.430600	12	0	0	12				
70.1043	1.341200	12	0	1	11				
72.7244	1.299200	7	2	0	2				
75.6187	1.256500	3	0	2	4				
80.8890	1.187400	1	1	1	9				
86.8755	1.120300	3	2	0	8				
87.7971	1.110900	3	0	1	14				

© 2014 International Centre for Diffraction Data. All Rights Reserved

PDF#00-046-0291 (CuFe₂O₄)

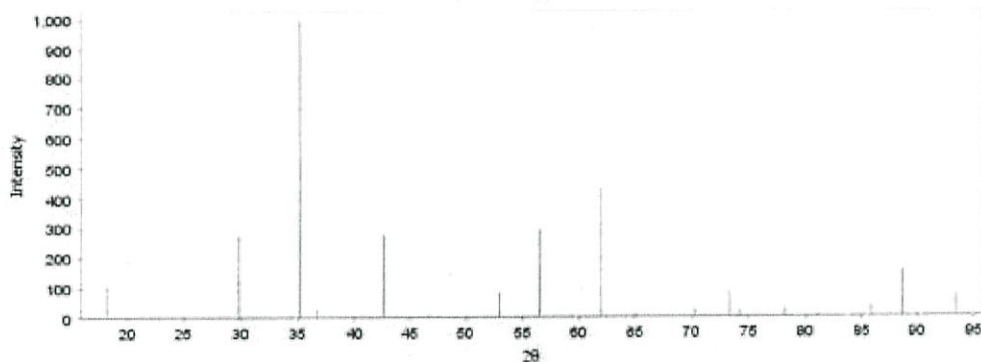
PDF Number	00-046-0291	Status	Primary	Quality Mark	Calculated (C)		
Pressure/Temperature	Ambient						
Chemical Formula	Ca _{0.15} Fe _{2.85} O ₄						
Structural Formula							
Empirical Formula	Ca _{0.15} Fe _{2.85} O ₄						
Weight %	Ca2.62 Fe69.45 O27.92						
Atomic %	Ca2.14 Fe40.71 O57.14						
Compound Name	Calcium Iron Oxide						
ANX							
Mineral Name							
Also Called							
Experimental	Rad	λ	Filter	d-Spacing	Cutoff	Intensity	I/Ic
	CoK?	1.7902		Calculated		Calculated	
	Camera Diameter						
Physical	SYS	Space Group	Aspect	Cell Wave Vector			
	Cubic	Fd-3m (227)					
	Author's Cell	a	b	c	α	β	γ
		8.465					
		Volume	Z	Molecular Volume/Formula Unit Volume			
	606.57	8.00	75.82				
	Author's Cell Axial Ratio	c/a	a/b	c/b			
	Dcalc	Dmeas	Dstruc	SS/FOM	Melting Point	R-factor	Error
	5.019			F(18) = 999.9 (0.0003, 19)			
Crystal	Space Group	Molecular Weight					
	Fd-3m (227)	229.17					
	Crystal Data	a	b	c	α	β	γ
		8.465	8.465	8.465	90.00	90.00	90.00
		Volume	Z				
	606.57	8.00					
	Crystal Data Axial Ratio	c/a	a/b	c/b			
			1.000	1.000			
Reduced Cell	a	b	c	α	β	γ	
	5.986	5.986	5.986	60.00	60.00	60.00	
	Volume						
	151.64						
Optical	$\epsilon\alpha$	$n\omega\beta$	$\epsilon\gamma$	Sign	2V		
	TDP Type						
	Origin						

Structure	Crystal (Symmetry Allowed)	Centrosymmetric									
	SG Symmetry Operators	Seq	Operator								
	SG Symmetry Operators (Modulated Structure)	Seq	Operator								
	Atomic Coordinates	Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	IDP	AET
	Atomic Coordinates (Modulated)	Atom	Num	x	y	z	SOF	IDP			
	Anisotropic Thermal Displacement Parameters	Atom	Num	ADP11	ADP22	ADP33	ADP12	ADP13	ADP23		
	Anisotropic Thermal Displacement Parameters (Modulated)	Atom	Num	ADP11	ADP22	ADP33	ADP12	ADP13	ADP23		
	Miscellaneous	CAS Number									
Pearson		cF56.00									
Pearson w/o H											
Subfile Indicator		Cement and Hydration Product, Inorganic, Primary Pattern									
Prototype Structure		Mg Al2 O4									
Prototype Structure (Alpha Sort)											
LPF Prototype Structure											
LPF Prototype Structure (Alpha Sort)											
Mineral Classification											
Zeolite Classification											
Entry Date		02/23/1995									
Last Modification Date		01/11/2011									
Former PDF #											
Cross-Reference PDF #'s											
References	Type	Reference									
	Primary Reference	Gerardin, R., Bonazebi, A., Millon, E., Brice, J., Evrard, O., Sanchez, J. J. Solid State Chem. 78, 154 (1989).									

Comments	Database Comments	General Comments: D-values calculated using cell parameter reported in reference. Sample Preparation: Prepared by solid-state reaction of "Ca Fe ₂ O ₄ " and "Fe ₃ O ₄ " at 1200 C for 24 hours in an evacuated silica tube, reground and reheated. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.
	User Comments	
	Shared Comments	

d-Spacings

$\lambda = 1.54056$



© 2014 International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

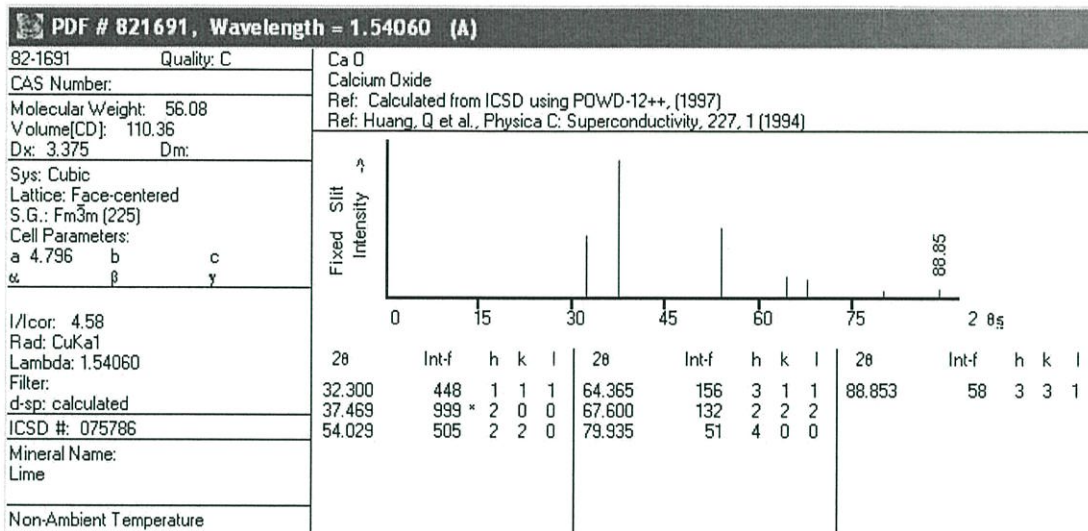
— 00-046-0291 (Fixed Slit Intensity)

00-046-0291 (Fixed Slit Intensity)

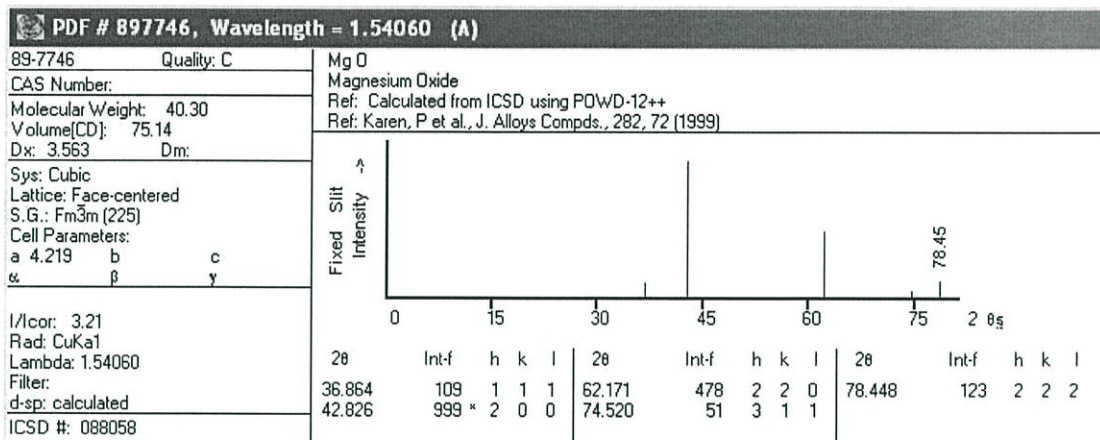
2θ	d(Å)	Intensity	h	k	l	M1	M2	M3	*
18.1363	4.887270	108	1	1	1				
29.8288	2.992820	277	2	2	0				
35.1314	2.552290	999	3	1	1				
36.7481	2.443630	32	2	2	2				
42.6901	2.116250	275	4	0	0				
46.7369	1.942000	6	3	3	1				
52.9474	1.727910	85	4	2	2				
56.4361	1.629090	296	5	1	1				
61.9618	1.496410	431	4	4	0				
65.1416	1.430840	11	5	3	1				
70.2707	1.338430	31	6	2	0				
73.2678	1.290900	82	5	3	3				
74.2565	1.276140	26	6	2	2				
78.1654	1.221810	33	4	4	4				
81.0597	1.185330	5	5	5	1				
85.8363	1.131180	41	6	4	2				
88.6870	1.102040	157	5	5	3				
93.4330	1.058120	73	8	0	0				

© 2014 International Centre for Diffraction Data. All Rights Reserved

PDF#821691(CaO)



PDF#897746 (MgO)



ภาคผนวก ข.

บทความที่เกี่ยวข้อง

- ChestaRuttanapun, AreeWichainchi, WutthisakPrachamon, AnuchaYangthaisong, AnekCharoenphakdee and TosawatSeetawan, "Thermoelctric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) delafossite-type transition oxide", Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011), pp. 4588-4594.

-Thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) delafossite-type transition oxide,

Chesta Ruttanapun, Aree Wichainchi, Wutthisak Prachamon, Anucha Yangthaisong,

Anek Charoenphakdee and Tosawat Seetawan,

Journal of Alloys and Compounds,

509 (2011), pp. 4588-4594.



Thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.05$) delafossite-type transition oxide

Chesta Ruttanapun^{a,*}, Aree Wichainchai^a, Wutthisak Prachamon^b, Anucha Yangthaisong^b, Anek Charoenphakdee^c, Tosawat Seetawan^d

^a Department of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^b Department of Physics, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani 34190, Thailand

^c Thermoelectrics and Nano Technology Research Center, Faculty of Science and Technology, Rajabhatganga University of Technology Suvarnabhumi, 60 Moo 3, Asoen Highway, Hamae Phnomkhan Si Ayutthaya 13000, Thailand

^d Thermoelectrics Research Center and Program of Physics, Faculty of Science and Technology, Sakon Nakhon Rajabhat University 680 Nisayao Rd., Sakon Nakhon 47000, Thailand

ARTICLE INFO

Article history

Received 16 November 2010

Received in revised form 18 January 2011

Accepted 18 January 2011

Available online 25 January 2011

Keywords

Copper iron oxide

$\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$

Delafossite

Thermoelectric properties

Melting point

Activation energy

Dimensionless figure of merit

ABSTRACT

The samples of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) delafossite were synthesized by solid state reaction method for studying thermoelectric properties. The properties of Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity were measured in the high temperature ranging from 300 to 960 K. The results of Seebeck coefficient, electrical conductivity and power factor were increased with increasing Pt substitution and temperature. The thermal conductivity was decreased from 5.8 to 3.5 W/mK with increasing the temperature from 300 to 960 K. An important results, the highest value of power factor and ZT is $2.0 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ and 0.05, respectively, for $x=0.05$ at 960 K.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Today, thermoelectric materials [1–3] have been displayed their potential as alternative sources of energy. The thermoelectric effect refers to a phenomenon whereby a gradient of temperature is converted directly into electrical current and vice versa. Furthermore, thermoelectric generators can be used to converting waste heat to produced by various sources to electrical power. The reverse effect can be practiced in thermoelectric coolers of refrigerators and other cooling systems. These conversion mechanisms have advantages of not having moving parts. The performance of the thermoelectric material is determined by the dimensionless figure of merit, $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$, where T is the absolute temperature, S is the Seebeck coefficient, σ and κ are the electrical and thermal conductivity, respectively [3–5]. Ideally, the ZT value approaches its optimum value when σ and S are maximum, and κ is as small as possible. As the equation suggests, the efficiency increases at high temperature.

Conventional thermoelectric materials such as PbTe and Bi_2Te_3 show high values of ZT, however, they easily decompose, oxidize or

melt at high temperatures in air [6]. In fact, heavy metals in Bi–Te and Pb–Te are costly and toxic [5]. This may result in a limited use in practical applications of thermoelectric power generation. Hence, the development of oxide materials with both high performance and environmentally stable at high temperature is crucial for practical applications. Recently, thermoelectric properties of oxide materials have been shown conversion efficiency close to that of conventional semimetallic materials. For example, thermoelectric voltage and direct current conductivity of transition-metal oxides such as NiO, NaCo_2O_4 and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ have been reported to be large at high temperature conditions [5–8]. In addition, CuFeO_2 compound with delafossite structure has been reported to exhibit a large value of S (544 $\mu\text{V/K}$) and PF ($0.44 \times 10^4 \text{ W/mK}^2$) [9].

Delafossite compounds are classified in a group of ternary oxides whose chemical formula is $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$ [10,11]. Its structure is formed by alternative stacking layers of O–A–O dumbbell and BO_2 edge-shared octahedral along with the c -axis. The A^+ cation is linearly connection with O^{2-} anion in c -axis. The $[\text{BO}_2]^-$ octahedral-shaped are formed by sharing of edge BO_2 . The trivalent B^{3+} ions occupy in the middle of the octahedral block. The delafossite crystal has a unit cell structure of hexagonal (space group: $R\bar{3}m$) and a primitive structure of rhombohedral. The A-site cations are composed of Cu, Ag, Pd, or Pt transition-metal ions maintained in a monovalent

* Corresponding author. Tel.: +66 2326 4339 53x285-6; fax: +66 2326 4413.
E-mail address: chesta.ruttanapun@gmail.com (C. Ruttanapun).

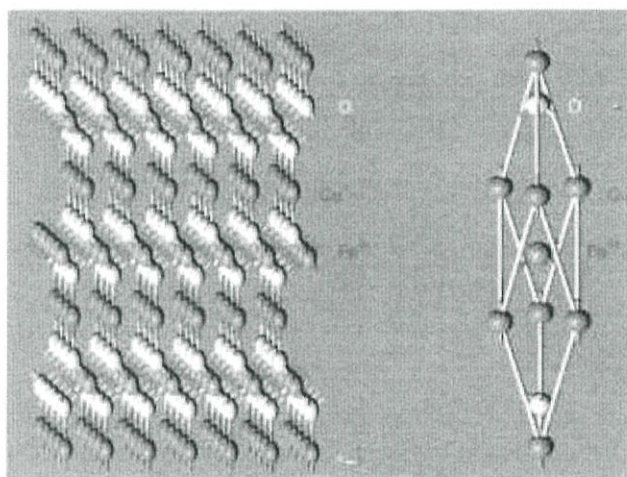


Fig. 1. The CuFeO_2 delafossite structure and its rhombohedral primitive cell structure

state. The properties of delafossite are strongly dependent on which types of A-site cations being used. Cu^+ and Ag^+ (d^{10} mos) cations are responsible for semiconducting behaviors, while Pr^{3+} and Pd^{2+} (d^9 mos) cations give rise to electrical conductivity. The B-site cations mostly consist of trivalent transition metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh), group III metal elements (Sc, Y, La), group 13 metal elements (Al, Ga, In, Tl), or rare earths (Pr, Nd, Sm, Eu). There are many compounds in a delafossite group such as CuFeO_2 , CuCoO_2 , PdCoO_2 and PtCoO_2 [10–12]. The delafossite structure and rhombohedral primitive cell structure of CuFeO_2 are shown in Fig. 1. The Cu-based and Ag-based delafossite such as CuFeO_2 or AgCoO_2 clearly display semiconducting behavior [11, 13], while the Pd-based and Pt-based delafossite such as PdCoO_2 or PtCoO_2 are metallic conductors [11, 12].

Moreover, many studies have reported that CuFeO_2 delafossite has a ZT value approximately 0.04 at 960 K [14]. Other studies report that the ZT value of CuFeO_2 was improved by doping trivalent and divalent metal such as Ni, Mg, Co and Ti [14–16]. However, upon doping the ZT was increased by less than 0.05 at 960 K. Recently, many studies have report that the Ag cations can be doped into the Cu-based delafossite such as $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{RhO}_2$ [17], $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CrO}_2$ [18], and $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{AlO}_2$ [19], causing the ZT value to improve slightly. To the best of our knowledge; however, there has been no report concerning the improvement of the ZT value by substituting Pt cations into Cu-base delafossite.

This paper aims to improve the ZT of CuFeO_2 delafossite by Pt substitution using solid state reaction method. The effect of partial substitution of Pt into the CuFeO_2 on the thermoelectric properties has been investigated. Finally, the X-ray diffraction (XRD), the Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivity, power factor and the ZT value are discussed. The thermoelectric properties of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ delafossite by partial substitution of Pt into CuFeO_2 in content of x for $0.0 < x < 0.05$ using solid state reaction method are reported.

2. Experimental

Bulk specimens of polycrystalline $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ with $0 < x < 0.05$ were synthesized by a conventional direct solid-state reaction [20, 21] according to the following equation:



Stoichiometric amounts of high-purity powders CuO (Merk, 99.99%), Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich, Inc., 99%), and PtO (Sigma-Aldrich, Inc., 99%) were sufficiently mixed and ground in an agate mortar to ensure homogeneity. A homogeneous mixture was obtained and cool pressed into pellets of 12 mm diameter with 2–3 mm thickness. The resulting pellets were sintered by performing on the alumina boat in furnace at 1050 °C under an atmosphere for 15–25 h. After heat treatment, the samples were rapidly quenched to room temperature. The heated pellets were repeatedly subjected to grinding, pellet, and firing procedures for several times until the pure phase of samples was obtained.

The single phase of samples was characterized by the powder X-ray diffraction (XRD) of PHILIPS model X'Pert MPD using $\text{Cu K}\alpha$ radiation with $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ with 0.02 steps. The lattice parameter was determined by the Rietveld refinement program X'Pert High Score Plus V2.0a. Microstructures of the samples were observed by scanning electron microscope (SEM) using the JEOL model JSM-5410. The decomposition analysis of the samples was analyzed using thermogravimetric method (TG) by the Pyris Diamond TG/DTG (Perkin Elmer Instrument) under an atmosphere. The electrical conductivity and Seebeck coefficient were simultaneously measured on the $4.2 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ sample bar using the ULVAC-RICO ZEM-2 thermoelectric property measurement system under a low-pressure Ar atmosphere. The thermal conductivity was determined from thermal diffusivity and specific heat on pellets of 12 mm diameter with thickness of 1.6 mm by using the ULVAC SINKURICO Inc. model TC-7000 laser-flash method under H_2 atmosphere. The Hall coefficient measurements were performed on the sample bar of $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 0.25 \text{ cm}$ by using the Ecopia Hall measurement system model HMS-30000 with high magnetic field strength 1.0 T at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Material characterization

Fig. 2 demonstrates the XRD patterns for samples of CuFeO_2 and the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ for $x = 0.01, 0.03$ and 0.05 , respectively. The XRD peaks of the CuFeO_2 exhibit crystal phase of delafossite-type structure for space group $R\bar{3}m$ corresponding to the standard ICSD: 01-075-2146 file [22] and an impurity phase of CuO related to the standard ICSD: 01-089-5897 file [22]. The others, the XRD patterns of $x = 0.01, 0.03$ and 0.05 display all peaks with relation to the peak of CuFeO_2 .

The lattice spacing parameters of CuFeO_2 and $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ for $x = 0.01, 0.03$ and 0.05 are shown in Fig. 3. The lattice constant of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples depends on the Pt in content of the x . The lattice distance of CuFeO_2 for the a -axis and the c -axis are obtained and confirmed with the finding of previous works as given 3.0334 Å and 17.1598 Å, respectively, which agrees with the standard file of

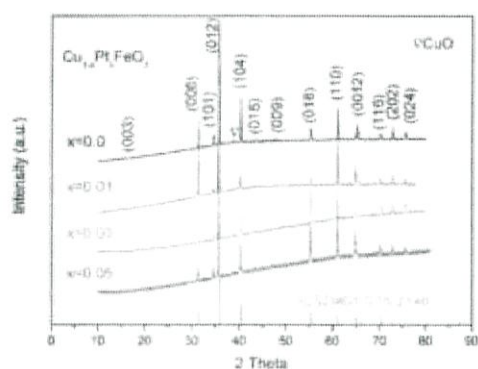


Fig. 2. The XRD patterns of the CuFeO_2 and the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples with Pt content of $x = 0.01, 0.03$ and 0.05 .

ICSD: 01-075-2146 [22,23]. In addition, the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples, the c -axis rapidly increase with increasing Pt content of x , while the a -axis length still remains unchanged with increasing the x content. The effect of the c -axis increases with Pt content of x due to partial substitution of large ion Pt^{2+} (0.60 \AA) [24] into Cu^{2+} (0.46 \AA) site.

The morphology of the microstructure of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ for $x = 0.0, 0.01, 0.03$ and 0.05 samples were observed by SEM as shown in Fig. 4. The microstructure of all samples shows the giant crystal grain size ($> 6 \mu\text{m}$) indicating the complete reaction in sintering process.

The decomposition of CuFeO_2 sample is clearly verified by thermogravimetric method (TG) in weighting loss as shown in Fig. 5. According to the entire range of measurement under the atmosphere, the first peak (368 K) is shown the effect of humidity and the second peak (495 K), oxygen is inserted approximately 0.05% into Cu layers [25–27]. The third weight loss at 556 K is originated due to oxygen excess. It is also interesting to point out that the end of the oxygen weight loss is in temperature at 980 K . Its total weight loss is approximately 0.9% which is equivalent to the oxygen content of 0.14 atoms per unit formula as indicated δ of the chemical formula $\text{CuFeO}_{2-\delta}$. An abrupt weight loss is observed at the temperature beyond 1365 K , indicating the melting point of the CuFeO_2 sample.

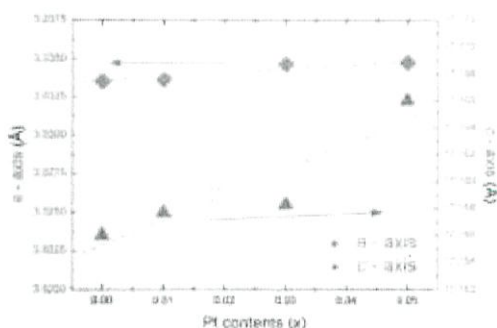


Fig. 3. The lattice parameters as a function of Pt concentration in x content of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples.

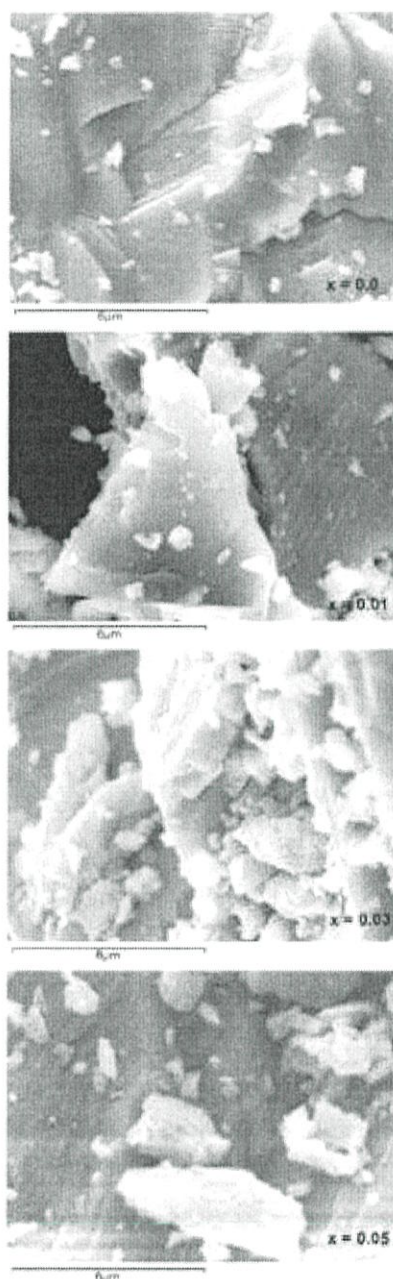


Fig. 4. The microstructure in cutting surface of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples.

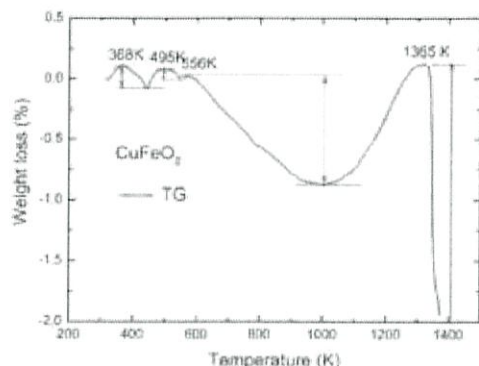


Fig. 5. The TG curve of the CuFeO_2 sample with temperature range from 300 to 1400K.

3.2. Thermoelectric properties

Fig. 6(a) shows the Seebeck coefficient (S) of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples as a function of temperature in the range between 300 and 960K. The results show that the Seebeck coefficients are positive sign over the measured temperature range for all samples, and they remain positive upon substitution. These results indicate that the

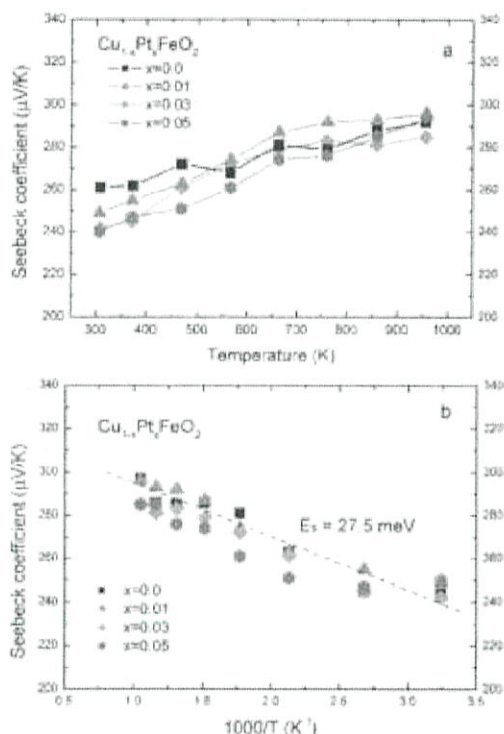


Fig. 6. (a) The Seebeck coefficient of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples vs. the temperature range from 300 to 960K. (b) The curve of the Seebeck coefficient vs. $1000/T$.

$\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples with Pt substitution show p-type conductor of the thermoelectric materials. Moreover, the Seebeck coefficient of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples tends to increase with increasing temperature. However, the values of Seebeck coefficient decrease as a result of increased the Pt content of x . The Seebeck coefficient at 300K is 261, 249, 242 and $240 \mu\text{V/K}$ for content of $x=0, 0.01, 0.03$ and 0.05 , respectively. The average value of the Seebeck coefficient of samples increases from 250 to $290 \mu\text{V/K}$ when the temperature increases. The maximum value of S at a high temperature (at 960K) is $290 \mu\text{V/K}$. This operating point might be suitable for high temperature thermoelectric devices. In addition, the results show that the Seebeck coefficient of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples is dependent on temperature and it decreases as a result of substitution of x content.

According to Fig. 6(a), the lowest value at 300K for the Seebeck coefficient of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ sample for $x=0.05$ is $240 \mu\text{V/K}$ which approximately reduces 8% comparing with the CuFeO_2 sample ($261 \mu\text{V/K}$). The maximum value of the reduced Seebeck coefficient of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples (8%) is less than the reduced value of $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ (26%) [14] and $\text{CuFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ (43%) [28], at temperature 300K. This result implies that Pt^{3+} substitution in Cu^{2+} site of CuFeO_2 delafossite has fewer effects on the Seebeck value than the doped impurity of trivalent (such as Ni, Zn) in Fe^{3+} site of CuFeO_2 .

In applying p-type semiconductor, the relation of the Seebeck coefficient is given by $S = (k_B/e) \{ (E_F - E_v) / k_B T \}$ [29], where k_B is the Boltzmann's constant, e is electronic charge constant, E_v is the energy of the valance-band edge, E_F is the Fermi energy level and T is the absolute temperature. The activation energy for the production of free carriers $E_a = (E_F - E_v)$ is obtained by plotting the S vs. $1000/T$ as shown in the Fig. 6(b). The average of E_a value for all $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples is 27.5 meV . The result is slightly higher than the thermal energy at room temperature ($k_B T_{300K} \approx 25 \text{ meV}$). Consequently, this value indicates that $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples are good semiconductor materials which are shallow acceptor doping level for thermoelectric devices because the charge carriers are ionized near the room temperature for conduction mechanism.

The electrical conductivity (σ) of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples as a function of temperature in the range of 300–960K is shown in Fig. 7(a). The electrical conductivity of all samples is rapidly raised along with the increasing temperature and the increasing x content of Pt substitution. The values of σ at 300K for content of $x=0, 0.01, 0.03$ and 0.05 are 3.5, 5.0, 8.0 and 11.0 S/cm , respectively. For the sample of $x=0.05$ at room temperature, the σ (11.0 S/cm) value is approximate four times larger than that of the CuFeO_2 sample (3.5 S/cm). For a high temperature at 960K, the values of σ are 12.5, 16.5, 19 and 23.5 S/cm for $x=0.0, 0.01, 0.03$ and 0.05 respectively. The maximum value of the σ is 23.5 S/cm for $x=0.05$ at a temperature of 960K which points out that CuFeO_2 substitution by the Pt is suitable to use at high temperature for thermoelectric power devices. Fig. 7(b) shows the Arrhenius plot of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples plotted by $\log \sigma$ vs. $1000/T$ in temperature ranging from 300 to 960K. The Arrhenius plot corresponds to temperature dependence in equation $\sigma = A \exp(-E_a/k_B T)$ [29], where k_B is the Boltzmann's constant, E_a is the activation energy of conduction and A is a constant value. The activation energies (E_a) in the Arrhenius plot, $\log \sigma$ vs. $1000/T$ are 40, 46, 33 and 28 meV for samples with x content = 0.0, 0.01, 0.03 and 0.05, respectively. These results show that the tendency of the activation energy (E_a) decreases with increased the x content as the behavior of semi-conducting of transition oxide. Fig. 7(c) shows the results of the activation energy reduces with increased Pt substitution of x content. These results exhibit that the E_a tends to fall to zero as the substitution of x content reduces to 0.15, when metallic conduction occurs. Fig. 7(d) shows the plot of Mott's model for $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples with plotting temperature dependence in equation $\sigma = B \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ [29] where B and T_0 are constant

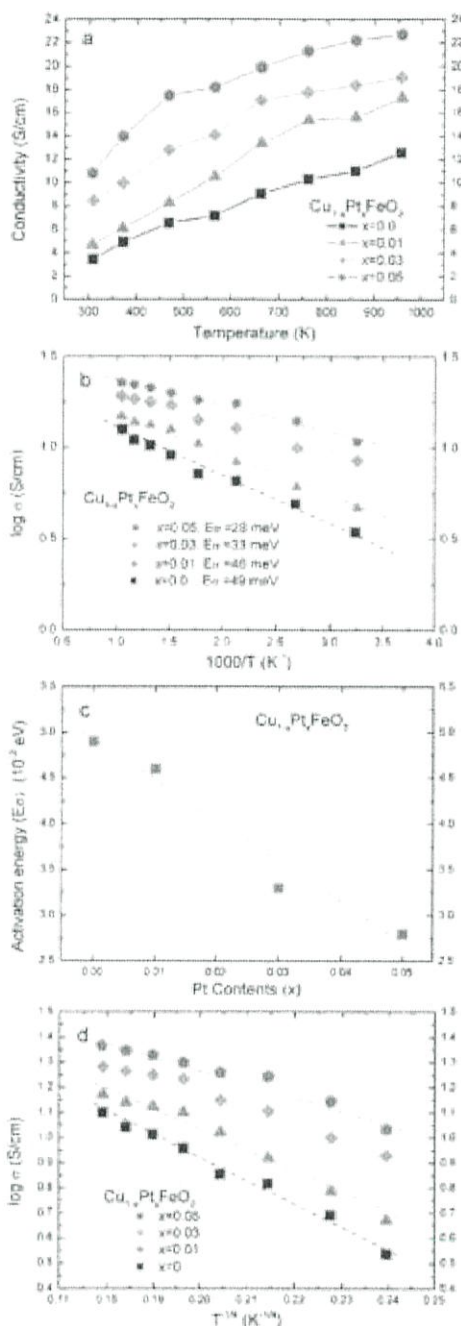


Fig. 7. (a) The electrical conductivity vs. the temperature range from 300 to 950K. (b) The curve of $\log \sigma$ vs. $1000/T$. (c) The activation energy (E_a) as a function of the Pt substitution in x content. (d) The curves of $\log \sigma$ vs. $1/T^{1/4}$.

value. The zero slope of the Mott equation implies the temperature independence of conduction which exhibits metallic behavior. The plotted results of $\log \sigma$ vs. $1/T^{1/4}$ in Fig. 7(d) display that $x = 0.05$ which is close to zero slope. This confirms that $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ sample for $x = 0.05$ is a good semiconductor. In addition, the linear slope of $\log \sigma$ vs. $1/T^{1/4}$ in Fig. 7(d) suggests that a variable-range-hopping mechanism is reasonable for all samples of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ delafossite.

According to Fig. 7, the maximum conductivity value at 300 K is 11 S/cm for $x = 0.05$ of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ sample, approximately 4 times higher than the CuFeO_2 sample (3 S/cm). It is interesting to point out that the highest conductivity (11 S/cm) of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($x = 0.05$) samples at 300 K is clearly higher than the highest value of most delafossite compounds such as $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{RhO}_2$ (5 S/cm) [17], $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{AlO}_2$ (2 S/cm) [19], and $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ (8 S/cm) [29]. These results imply that Pt³⁺ substitution in the Cu²⁺ site for CuFeO_2 delafossite has higher effects in electrical conduction than Ag substitution in the Cu²⁺ site and the doped impurity of trivalent (such as Ni, Mn, Co) into Fe³⁺ site. The difference value of the electrical conductivity and the activation energy of CuFeO_2 samples between before and after substituting Pt imply that the difference transport mechanisms in CuFeO_2 and $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples is a result from the Pt substitution in the Cu-site. The p-type (hole) conductivity of the CuFeO_2 sample is dominated by d-orbital holes in Cu²⁺ ($3d_{x^2-y^2}$) with electric charge compensation of Cu²⁺ ($3d_{xy}$). For $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples, the number of hole carriers increases due to ionized charge from the d-orbital of Pt³⁺ ($5d_{xy}$). In summary, the increase electrical conductivity by the Pt substitution in $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples is enhanced because the increased hole carriers are introduced into the Cu-site.

From the equation of electrical conductivity, the relation is given by $\sigma = eN\mu$ where e is the carrier charge, N is the carrier concentration, and μ is the mobility for carriers. For the electronic transport in semiconductors, the charge carriers must be excited from bound charges to free charges, and then they are moved by mobility mechanism. Consequently, the electrical conductivity of the semiconductors is expressed by $\sigma = eN_f \exp[-(E_f - E_c)/k_B T] \mu_0 \exp[-E_m/k_B T]$ [29], where N_f is the effective density of states of charge carrier, and μ_0 is the mobility constant. Thus, the overall activation energy for conductor (E_a) is a combination of two components as the relation $E_a = E_p + E_m$ [29], where E_p is the activation energy for carrier mobility. The value of E_c is obtained from the equation $\mu = D \exp[-E_p/k_B T]$, where μ is the mobility of carrier and D is a constant value. From the average value of E_c (27.5 meV) and the value of E_a (49, 46, 33 and 28 meV for $x = 0.0, 0.01, 0.03$ and 0.05 , respectively), the values of E_p of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples are 21.5, 18.5, 5.5 and 0.5 meV for $x = 0.0, 0.01, 0.03$ and 0.05 , respectively, which are less than the thermal energy at room temperature ($k_B T_{300K} \approx 25$ meV). The small value of E_p implies that the temperature dependence for conductivity of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples is major effect from the activation energy for carrier production. Therefore, these results confirm that the p-type conduction of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ delafossite is a good semiconductor because of the ionized free carrier occurring by activation energy near the room temperature and the moving free carriers using the activation energy of mobility smaller than the thermal energy at room temperature.

For measurement of the Hall effect of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples at room temperature, the results exhibit p-type carrier (hole) consistent with positive sign of Seebeck coefficient in Fig. 6. The hole carrier concentrations which are calculated from Hall constant (R_H) by the relation $R_H = 1/pe$ [29] are 1.56×10^{18} , 3.86×10^{18} , 8.08×10^{18} and $4.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ for $x = 0.0, 0.01, 0.03$ and 0.05 , respectively as shown in Fig. 8. The concentrations of hole carriers are belong to high impurity doping of semiconductor which is difficult to find out. The results show that the hole densities increase

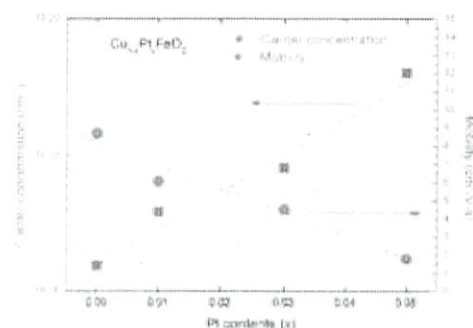


Fig. 8. The carrier concentration and mobility as a function of Pt content in x of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples at room temperature.

with increased Pt substitution of x content. The Hall mobility (μ_H) of samples which is estimated from the relation $\sigma = pe\mu_H$ [29] are 8.6, 6.0, 4.5 and 1.8 cm^2/Vs for $x = 0.0, 0.01, 0.03$, and 0.05, respectively as shown in Fig. 8. The value of Hall mobility in the region from 1.8 to 8.6 cm^2/Vs implies that $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples not display the behavior of small polaron because the mobility of the polaron mechanism is lower than 0.1 cm^2/Vs [29].

Fig. 9 shows the power factor ($PF = \sigma S^2$) of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 < x \leq 0.05$) samples calculated from the measured electrical conductivity and Seebeck coefficient as function of temperature in the range of 300–960 K. The power factor of all samples is increased with increasing temperature. The power factors at 300 K for $x = 0, 0.01, 0.03$ and 0.05 are estimated to be $0.2 \times 10^{-4}, 0.3 \times 10^{-4}, 0.5 \times 10^{-4}$ and $0.7 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$, respectively. The highest power factors of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples at 960 K are $1.1 \times 10^{-4}, 1.5 \times 10^{-4}, 1.7 \times 10^{-4}$ and $2.0 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ for $x = 0, 0.01, 0.03$ and 0.05, respectively. The maximum power factor at room temperature is $0.7 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ at $x = 0.05$. The $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ sample for $x = 0.05$ shows highest value of power factor reaching $2.0 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ at temperature 960 K. The PF value of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ sample for $x = 0.05$ at 960 K displays 2 times and 3 times higher than the CuFeO_2 sample at 960 K and at 300 K, respectively. Moreover, the highest PF value of the sample for $x = 0.05$ at 960 K is higher than those reported of CuFeO_2 ($PF = 1.4 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$) [28], $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($PF = 1.8 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$) [15], and $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($PF = 0.9 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$) [30].

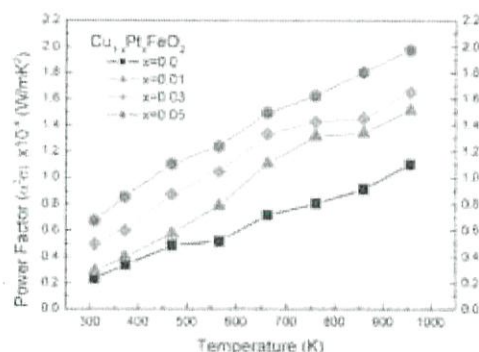


Fig. 9. The power factor of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 < x \leq 0.05$) samples vs. the temperature range of 300–960 K.

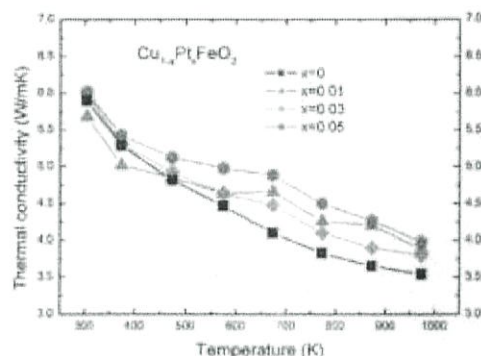


Fig. 10. The thermal conductivity of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 < x \leq 0.05$) samples vs. the temperature range from 300 to 960 K.

The temperature dependence of thermal conductivity on $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples as function of temperature in the range from 300 to 960 K is shown in Fig. 10. The samples were measured by using a laser flash method with the relation of $\kappa = dC_p\alpha$ [31], where d , C_p and α are the density of sample, specific heat and thermal diffusivity, respectively. The bulk density of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples for $x = 0, 0.01, 0.03$ and 0.05 are 5.22, 5.21, 5.20 and 5.19, respectively, as exhibited in Table 1. The ratios of bulk density to calculation density of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples have ranging from 91 to 96%. The results of thermal conductivity of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples decrease as a result of increasing temperature as shown in Fig. 10. The κ values of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples lead to minimal increase with increased Pt substitution x content. The κ values of CuFeO_2 sample are in the range from 5.8 to 3.5 W/mK with a region of temperature 300–960 K. For $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ sample for $x = 0.05$, the κ value is slightly higher about 1.1 time than that value of CuFeO_2 sample. The minimum of κ value (3.5 W/mK) is in CuFeO_2 sample at high temperature 960 K. The yield of thermal conductivity exhibits that $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples decrease with increased temperature. Therefore, the high value of Z and ZT of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples is dominant to occur in high temperature because the κ value still contains minimum value in high temperature.

The total thermal conductivity (κ) consists of the two components: the lattice (phonon) component and electronic component as in following the reaction $\kappa = \kappa_l + \kappa_e$ [31], where the κ_l and κ_e are the thermal conductivity of phonon and the electronic contribution, respectively. From the Wiedemann-Franz law [31], the κ_e is related by $\kappa_e = L_0\sigma T$, where L_0 is the Lorenz factor ($2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$), T is the absolute temperature, σ is the electrical conductivity. From the highest σ value (23 S/cm) of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples for $x = 5$ at 960 K, the κ_e value is $5.409 \times 10^{-2} \text{ W/mK}$ which is 1.545% of the total κ value. This result indicates that the major effect of thermal conductivity of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples is dominated by the phonon mechanism part.

For the lattice thermal conductivity (κ_l), the Umdlapp scattering contribution in the phonon scattering process is expressed by $\kappa_l = \delta[(7m)^{3/2}A\hbar^{-7/6}\rho^{2/3}]T^{-1}$ [32], where κ_l is the Umklapp phonon thermal conductivity, δ is the proportionality constant,

Table 1
Bulk densities of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 < x \leq 0.05$) samples and their ratios to the theoretical density.

x	0.0	0.01	0.03	0.05
Density (g/m^3)	5.22	5.21	5.20	5.19
Ratio (%)	96.84	95.94	94.20	91.97

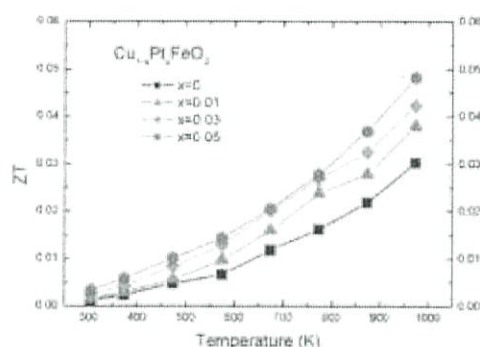


Fig. 11. The dimensionless figure of merit (ZT) of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) samples vs. the temperature range from 300 to 960 K.

T_m is the melting temperature, M is the average atomic mass, ρ is the density, and T is the operation temperature. The Umklapp relation implies that the κ_x value is proportion to inversion of temperature. From Fig. 10, the thermal conductivity of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples can plot in function of inversion temperature as the relation of κ vs. $1000/T$. The curve can show the thermal conductivity of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples linear with T^{-1} corresponding with the Umklapp relation. This result indicates that the major effect of thermal conductivity of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples is controlled by phonon mechanism with contribution by the Umklapp scattering. From the Umklapp relation, the minimum of thermal conductivity for $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples is occurred by operating in high temperature near melting point (1365 K) temperature.

The temperature dependence of ZT for $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples in temperature ranging from 300 to 960 K is exhibited in Fig. 11. The ZT values are also calculated from Z value and temperature. The results show that the ZT of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples rapidly is raised with increasing the temperature. In addition, the ZT values of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples are increased with increased Pt substitution of x content. The maximum ZT values of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples are 0.03, 0.038, 0.044 and 0.05 for $x=0, 0.01, 0.03$ and 0.05 , respectively, at 960 K. Obviously, the $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ sample of $x=0.05$ exhibits the highest value of ZT (=0.05), at 960 K. This value is higher than those reported of CuFeO_2 ($ZT=0.025$) [28], CuAlO_2 ($ZT=0.004$) [19], $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{AlO}_2$ ($ZT=0.016$) [30], and $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($ZT=0.045$) [14].

4. Conclusions

The objective of this study was to improve ZT value of CuFeO_2 delafossite by Pt substitution in content of $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$. The samples were prepared by the conventional solid state reaction method. The results of this study show that CuFeO_2 sample is decomposed at temperature over 1365 K. The properties of Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity were measured and discussed in the high temperature ranging from 300 to 960 K. The Seebeck coefficient of all $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ samples not only display the p-type semiconductor, but also show the Seebeck coefficient at 300 K in 261, 149, 242 and 240 $\mu\text{V}/\text{K}$ for $x=0, 0.01, 0.03$ and 0.05 , respectively. It is also to point out that the average Seebeck coefficient in high temperature (at 960 K) is in the order 230 $\mu\text{V}/\text{K}$. In addition, the room temperature of the electrical conductivity increases from 3.5 to 11.5/cm with increased Pt content of x . The highest electrical conductivity is 23.5/cm for $x=0.05$ at

960 K. Furthermore, the highest power factor is $2.0 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ for $x=0.05$ at 960 K. The thermal conductivity of CuFeO_2 sample decreases from 5.8 to 3.5 W/mK with increasing temperature. The minimum thermal conductivity is 3.5 W/mK of CuFeO_2 sample at 960 K. Most interestingly, the highest ZT is 0.05 for $x=0.05$ at 960 K. These results suggest that the effect of small Pt substitution into CuFeO_2 improves the thermoelectric properties and enhances the good semiconductor behavior. In summary, the present work demonstrates that CuFeO_2 substituted by Pt has been given an enhanced performance on thermoelectric material. It will be interesting to see that $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ delafossite material in the future can be invented the thermoelectric device for covering heat losses at high temperature.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University for providing TG-DTA facilities, the Department of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL) for providing PtCl_2 powder. The contribution of anonymous reviewers and language editors are also acknowledged for providing valuable feedback and suggestions to improve the article.

References

- [1] Li, W., Gu, L., Zhao, M., Zhou, NPG Asia Mater. 2 (2010) 152-158.
- [2] G. Snyder, E.S. Toberer, Nat. Mater. 7 (2008) 105-114.
- [3] A. Charoensakdee, K. Korosaki, A. Harimongkolmas, H. Muta, S. Yamazaki, J. Alloy Compd. 496 (2010) 53-55.
- [4] X. Hou, Y. Zhou, L. Wang, W. Zhang, W. Zhang, L. Chen, J. Alloy Compd. 482 (2009) 544-547.
- [5] D. Kizilau, D. Chahriguez, M. Gonna, J.G. Noudem, J. Alloy Compd. 490 (2010) 472-479.
- [6] H. Ohta, K. Sugrva, K. Koumoto, J. Inorg. Chem. 47 (2008) 8479-8486.
- [7] T. Seerawan, V. Anomritbamrung, T. Burinprakhon, S. Maensiri, P. Tongbai, K. Kurusaki, H. Muta, M. Ueno, S. Yamazaki, J. Alloy Compd. 415 (2006) 291-295.
- [8] S. Maensiri, W. Nuansing, Mater. Chem. Phys. 99 (2006) 104-108.
- [9] T. Kajitani, T. Nozaki, K. Hayashi, Adv. Sci. Technol. 74 (2010) 66-71.
- [10] M.A. Marquardt, N.A. Ashrooq, D.P. Cann, Thin Solid Films 496 (2006) 146-156.
- [11] M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G.S. Nolas, J. Yang, J. Alloy Compd. 489 (2010) 336-338.
- [12] V. Eyert, R. Fressard, A. Maignan, J. Chem. Mater. 20 (2008) 2370-2373.
- [13] V. Eyert, R. Fressard, A. Maignan, Phys. Rev. B 78 (2008) 052402.
- [14] K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 5226-5229.
- [15] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, J. Chem. Eng. Jpn. 40 (2007) 1205-2007.
- [16] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, J. Electron. Mater. 39 (2010) 1798-1802.
- [17] S. Shibusaki, M. Kobayashi, I. Teraoka, J. Phys. Rev. B 74 (2006) 235110.
- [18] T. Okuda, T. Kishimoto, K. Uta, T. Hozakuro, Y. Onose, Y. Tokura, R. Kajimoto, M. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 13604.
- [19] S. Yanagita, N. Nong, J. Xu, N. Pryds, Materials 3 (2010) 318-328.
- [20] A. Wichainchai, P. Dordor, J.P. Dourmer, E. Marquestaut, M. Pouchard, P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 74 (1988) 126.
- [21] P. Dordor, J.P. Chaminade, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J.P. Dourmer, M. Pouchard, P. Hagenmuller, A. Anouar, J. Solid State Chem. 75 (1988) 105-112.
- [22] ICSD Card file: 01-075-2146, ICSD Card File 01-089-5897.
- [23] T.R. Zhao, M. Hasegawa, T. Kondo, T. Yagi, H. Takei, Mater. Res. Bull. 32 (1997) 151-157.
- [24] C.T. Prewwer, R.D. Shannon, G.B. Rogers, J. Inorg. Chem. 10 (1971) 719-723.
- [25] B. Nallal, S. Saadi, H. Kariche, A. Bougueta, M. Triari, J. Phys. Chem. Solids 70 (2009) 1122-1126.
- [26] R.J. Cava, R.J. Cava, R.W. Zandbergen, A.P. Ramirez, H. Takagi, C.T. Chen, J.J. Kragenski, W.F. Peck Jr., J.V. Waserzaki, G. Meigs, R.S. Roth, L.F. Schneemeyer, J. Solid State Chem. 104 (1993) 437-452.
- [27] K. Isawa, Y. Yaegashi, M. Komatsu, M. Nagano, S. Sudo, M. Karppinen, H. Yamachi, J. Phys. Rev. B 56 (1997) 3437-3446.
- [28] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, 26th International Conference on Thermoelectrics, ICT 2007, 2008, pp. 167-170.
- [29] P.A. Cox, Transition Metal Oxides, Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [30] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm, J. Alloy Compd. 437 (2007) 1-6.
- [31] A.F. Joffe, Interechnic Institute, London, 1957.
- [32] N. Schwartz, W. Tambrapuro, W.J. Van Der Grazen, Advanced Energy Conversion, Pergamon Press, 1963.